PATENT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT	To:
NOTIFICATION OF ELECTION	Commissioner US Department of Commerce
(PCT Rule 61.2)	United States Patent and Trademark Office, PCT 2011 South Clark Place Room
	CP2/5C24 Arlington, VA 22202
Date of mailing (day/month/year)	ETATS-UNIS D'AMERIQUE in its capacity as elected Office
17 August 2001 (17.08.01)	
International application No. PCT/JP01/00792	Applicant's or agent's file reference KU-450
International filing date (day/month/year)	Priority date (day/month/year)
05 February 2001 (05.02.01)	10 February 2000 (10.02.00)
Applicant	
TADA, Yasuhiro et al	
The designated Office is hereby notified of its election made.	
X in the demand filed with the International Preliminar	
13 July 2001	(13.07.01)
in a notice effecting later election filed with the Inter	national Bureau on:
	
2. The election X was	
-	
made before the expiration of 19 months from the priority Rule 32.2(b).	date or, where Rule 32 applies, within the time limit under
•	
The International Bureau of WIPO	Authorized officer
34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Antonia Muller

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

Form PCT/IB/331 (July 1992)

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

JP0100792

			·	÷
				·
			À	
	4			
•		•		
			٠	

CL

PF NT COOPERATION TREAT

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
US Department of Commerce
United States Patent and Trademark
Office, PCT
2011 South Clark Place Room
CP2/5C24
Arlington, VA 22202

ETATS-UNIS D'AMERIQUE

06 December 2000 (06.12.00)

International application No.
PCT/EP00/03355

International filing date (day/month/year)
13 April 2000 (13.04.00)

In its capacity as elected Office

Applicant's or agent's file reference
PAT99153PCT

Priority date (day/month/year)
08 May 1999 (08.05.99)

Applicant

LETTMANN, Bernhard

Date of mailing (day/month/year)

The designated Office is hereby notified of its election made:
X in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
08 November 2000 (08.11.00)
in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:
The election X was
was not
made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Authorized officer

Pascal Piriou

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

•

.

O

PATENT COOPERATION TREA

Translation

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference PAT99153PCT	FOR FURTHER ACTIO		cation of Transmittal of International Examination Report (Form PCT/IPEA/416)		
International application No.	_	tional filing date (day/month/year) Priority date (day/month/year)			
PCT/EP00/03355	13 April 2000 (1	3.04.00)	08 May 1999 (08.05.99)		
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C09D 5/02, 7/14					
Applicant	BASF COATIN	GS AG			
This international preliminary example Authority and is transmitted to the a This REPORT consists of a total of	pplicant according to Article	36.	International Preliminary Examining		
	asis for this report and/or she 607 of the Administrative Ir	ets containing re structions under	ion, claims and/or drawings which have ctifications made before this Authority the PCT).		
3. This report contains indications relat	ting to the following items:				
Basis of the report					
II Priority					
III Non-establishment	of opinion with regard to no	velty, inventive s	tep and industrial applicability		
IV Lack of unity of in	vention				
	nt under Article 35(2) with renations supporting such state		nventive step or industrial applicability;		
VI Certain documents	cited				
VII Certain defects in t	the international application				
VIII Certain observation	ns on the international applic	ation			
Date of submission of the demand	Dat	of completion o	f this report		
08 November 2000 (08.	11.00)	03	May 2001 (03.05.2001)		
Name and mailing address of the IPEA/EP	Aut	horized officer			
Facsimile No. Telephone No.					

~ ·
,
ď

ational application No. PCT/EP00/03355

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

I. Basis of th	ne report		
1. This report	rt has been drawn o de 14 are referred to	on the basis of (Replacem in this report as "original	nent sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation ly filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.):
	the international	application as originall	y filed.
\boxtimes	the description,	pages1-74	as originally filed,
		pages	, filed with the demand,
			filed with the letter of
		pages	filed with the letter of
	the claims,	Nos 1-16	as originally filed,
	the claims,		, as amended under Article 19,
			. filed with the demand,
			. filed with the letter of
			, filed with the letter of
	the drawings.	sheets/fig	, as originally filed,
		sheets/fig	, filed with the demand,
		sheets/fig	, filed with the letter of,
		sheets/fig	, filed with the letter of
2. The ameno	dments have resulte	ed in the cancellation of	· •
	the description,	pages	
	the claims.	Nos	
	the drawings.	sheets/fig	
			f) the amendments had not been made, since they have been considered ed in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).
4. Additional	observations, if no	ecessary:	

		•
		•

INTERNATIONAL PRELAMARY EXAMINATION REPORT

7. Reasoned statement under Article 3 citations and explanations supporting		inventive step or industrial appl	icability;
Statement			
Novelty (N)	Claims		YES
	Claims	1-16	NO
Inventive step (IS)	- Claims		YES
	Claims	1-16	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-16	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

The present application does not meet the requirements of PCT Article 33(2).

EP-A-0 471 972 (D1) describes a base color coating for automobiles consisting of components A-C (Claim 1). Component A contains an acrylic resin, a water-miscible solvent and metallic and non-metallic pigments as effect-imparting constituents (page 5, lines 49-51 and page 11, line 13). Component B contains a chromophore pigment, a binding agent and water (page 13, lines 33-36). Component C is an aqueous solution that contains a dispersion of talc (as a phyllosilicate it is an additive that controls rheology), polypropylene glycol and resin (page 13, lines 43-45). It should be noted with respect to the subject matter of Claim 14 that a product is not considered novel simply because it is produced using a novel method. Claim 14 would therefore only be allowed if the product itself were novel and inventive.

Thus components A-C appear to anticipate components (A1), (A2) and (A3) in Claims 1-2, 4-8 and 11 in a manner prejudicial to novelty. Since components A-C each contain polyurethane (page 5, line 53 and page 13, lines 35 and 45), the subject matter of Claims 9 and 10 also appears not to be novel. Likewise, the novelty of the subject matter of Claims 12-16 appears to have been impaired.

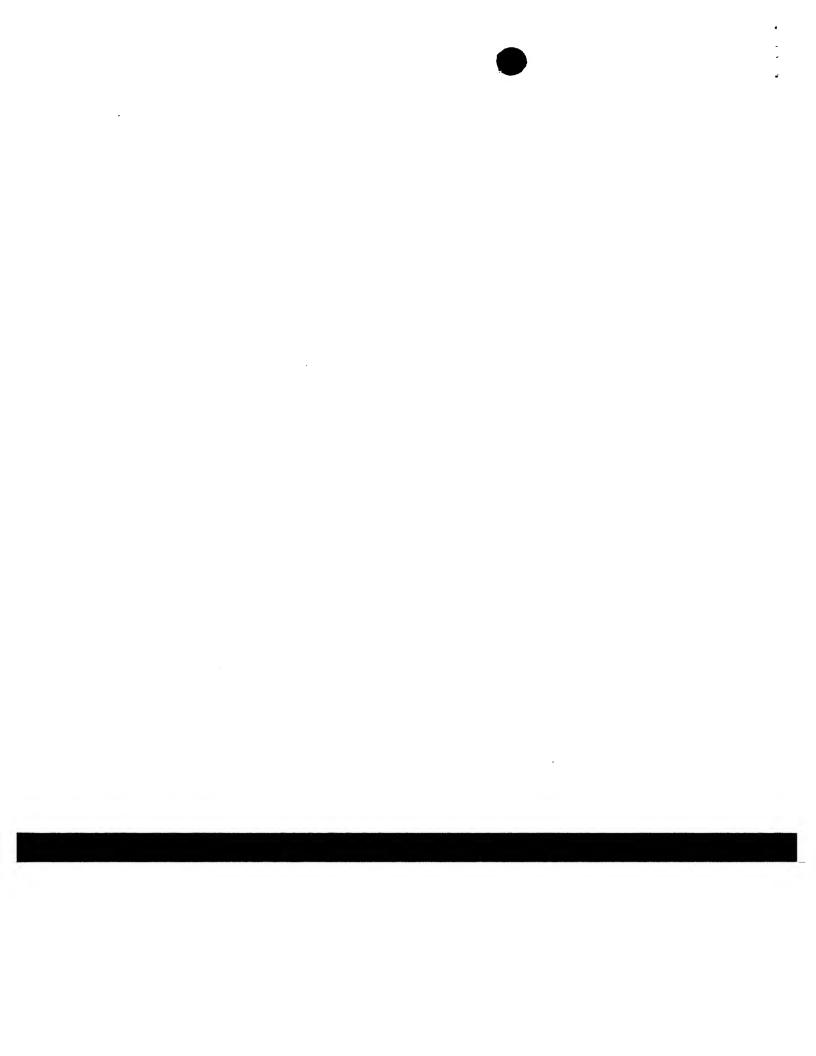
The coating is produced by introducing each component separately into a solution (page 16, line 55). Thus the subject matter of Claim 3 also appears to have been anticipated in a manner prejudicial to novelty.

		•
		•

VII. Certain defects in the international application	
The following defects in the form or contents of the international application have been noted:	
The description does not acknowledge D1.	
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
- •	
	i

		٠
		•

	PCT/EP 00/03355
VIII.	Certain observations on the international application
The fo	ollowing observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully orted by the description, are made:
	Claims 1 and 2 are directed to a coating material and a modular system. Both appear to
	contain the same components A1, A2 and B, however. It is therefore impossible to
	discern by which features the subjects of these claims differ.



VERTRAG ÜBER INTERNATIONALE ZUSAM NARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

FIECE 07 MAY 2001

PCT

WIPO PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeich	nen de	s Anmelders oder Anwalts	·		
PAT 991			WEITERES VORG		ilung über die Übersendung des internationalen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)
Internation	ales A	ktenzeichen	Internationales Anmelde	datum(Tag/Monat/Jahr)	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag)
PCT/EP	00/03	3355	13/04/2000		08/05/1999
Internation C09D5/0		tentklassifikation (IPK) oder r	nationale Klassifikation und	IPK	
Anmelder				*	
BASF CO	DATI	NGS AG et al.			
		rnationale vorläufige Prüf rstellt und wird dem Anme			onalen vorläufigen Prüfung beauftragten
2. Diese	r BEi	RICHT umfaßt insgesamt	5 Blätter einschließlich	n dieses Deckblatts.	
u E	nd/od Behör	ler Zeichnungen, die geäi	ndert wurden und diese chtigungen (siehe Rege	m Bericht zugrunde	tter mit Beschreibungen, Ansprüchen liegen, und/oder Blätter mit vor dieser t 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).
3. Diese	_	icht enthält Angaben zu fo	olgenden Punkten:		
	×	Grundlage des Berichts			
		Priorität			
III IV		Mangelnde Einheitlichke		it, erfinderische Tätig	keit und gewerbliche Anwendbarkeit
V	⊠	_	nach Artikel 35(2) hins		der erfinderischen Tätigkeit und der
VI		Bestimmte angeführte U		3	i i i i i i i i i i i i i i i i i i i
VII	\boxtimes	Bestimmte Mängel der in	nternationalen Anmeldu	ıng	
VIII	×	Bestimmte Bemerkunge	n zur internationalen A	nmeldung	
Datum der I	Einreid	chung des Antrags		Datum der Fertigstellur	ng dieses Berichts
08/11/200	00			03.05.2001	
	auftrag	schrift der mit der internation ten Behörde: päisches Patentamt	alen vorläufigen	Bevollmächtigter Bedie	ensteter Spanish
<u></u>	D-80 Tel.	298 München +49 89 2399 - 0 Tx: 523656	epmu d	Trauner, H-G	West of the second seco
	Fax: +49 89 2399 - 4465				

		V

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/03355

I.	Grund	lage	des	В	richts
----	-------	------	-----	---	--------

1.	Auf eing	forderung nach Artil	edteile der internationalen Anmeldung (<i>Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine</i> kel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich im nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)): :
	1-7	4	ursprüngliche Fassung
	Pat	entansprüche, Nr.:	
	1-10	6	ursprüngliche Fassung
2.			e: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der
			ldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern nts anderes angegeben ist.
		Bestandteile stande gereicht; dabei hand	en der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache elt es sich um
		die Sprache der Üb Regel 23.1(b)).	persetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach
		die Veröffentlichung	gssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
		die Sprache der Übist (nach Regel 55.2	ersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden 2 und/oder 55.3).
3.			nternationalen Anmeldung offenbarten Nucleotid- und/oder Aminosäuresequ nz ist die e Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:
		in der internationale	en Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
		zusammen mit der	internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
		bei der Behörde na	chträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
		bei der Behörde na	chträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
			das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den t der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
			die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen ntsprechen, wurde vorgelegt.
4.	Aufg	grund der Änderung	en sind folgende Unterlagen fortgefallen:
		Beschreibung,	Seiten:
		Ansprüche,	Nr.:
		Zeichnungen,	Blatt:

			•
			•
		,	
	÷-		

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/03355

5. Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen;sie sind diesem Bericht beizufügen).

- 6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:
- V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und dir gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- 1. Feststellung

Neuheit (N)

Ja: Ansprüche

Nein: Ansprüche 1-16

Erfinderische Tätigkeit (ET)

Ja: Ansprüche

Nein: Ansprüche 1-16

Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)

Ansprüche 1-16

Nein: Ansprüche

Ja:

2. Unterlagen und Erklärungen siehe Beiblatt

VII. Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

Es wurde festgestellt, daß die internationale Anmeldung nach Form oder Inhalt folgende Mängel aufweist: siehe Beiblatt

VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken: siehe Beiblatt

		•
		ļ

V

- 1. Die vorliegende Anmeldung entspricht nicht den Erfordernissen nach Artikel 33(2) PCT.
- 1.1 EP-A-0 471 972 (D1) beschreibt eine aus den Komponenten A-C bestehende Basis-Farbbeschichtung für Automobile (Anspruch 1). Die Komponente A enthält ein Acrylharz, ein wassermischbares Lösungsmittel und metallische und nichtmetallische Pigmente als effektverleihenden Bestanteil (Seite 5, Zeilen 49-51, und Seite 11, Zeile 13). Die Komponente B enthält ein farbgebendes Pigment, ein Bindemittel und Wasser (Seite 13, Zeilen 33-36). Die Komponente C ist eine wäßrige Lösung, die eine Dispersion von Talk (ist als Schichtsilikat ein die Rheologie steuerndes Additiv), Polypropylenglykol und Harz enthält (Seite 13, Zeilen 43-45). Hinsichtlich des Gegenstands von Anspruch 14 ist anzumerken, daß ein Produkt nicht schon dadurch neu wird, daß es durch ein neues Verfahren hergestellt wird. Der Anspruch 14 ist somit nur dann gewährbar, wenn das Produkt selbst neu und erfinderisch ist.

Somit scheinen die Komponenten A-C die Komponenten (A1) (A2) und (B) der Ansprüche 1-2, 4-8 und 11 neuheitsschädlich vorwegzunehmen. Da jede der Komponenten A-C Polyurethan aufweist (Seite 5, Zeile 53, und Seite 13, Zeilen 35 und 45) scheint auch der Gegenstand der Ansprüche 9 und 10 nicht neu zu sein. Ebenso scheint der Gegenstand der Ansprüche 12-16 neuheitsschädlich getroffen.

Die Beschichtung wird hergestellt, indem jede Komponente unabhängig voneinander in eine Lösung eingetragen wird (Seite 16, Zeile 55). Somit scheint auch der Gegenstand des Anspruchs 3 neuheitsschädlich vorweggenommen.

VII

1. Die Beschreibung enthält keine Würdigung von D1.

VIII

 Der Ansprüche 1 und 2 sind auf einen Beschichtungsstoff bzw. auf ein Modulsystem gerichtet. Beide scheinen jedoch die gleichen Bestandteile A1, A2

		•

und B zu enthalten. Es ist daher nicht zu erkennen durch welche Merkmale sich der Gegenstand dieser Ansprüche unterscheiden.

			:	
			,	
€				
•			į.	

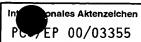
PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts WEITERES siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit				
PAT99153PCT	VORGEHEN zutreffend, nach	ichts (Formblatt PC1/ISA/220) sowie, soweit hstehender Punkt 5		
Internationales Aktenzeichen	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr)	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr)		
PCT/EP 00/03355	13/04/2000	08/05/1999		
Anmelder		03/03/17/7		
BASF COATINGS AG et al.				
Dieser internationale Recherchenbericht wurde Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Inte	e von der Internationalen Recherchenbeh ernationalen Büro übermittelt.	nörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß		
Dieser internationale Recherchenbericht umfal	ßt insgesamt <u>02</u> Blätte	·r		
		annten Unterlagen zum Stand der Technik bei.		
Grundlage des Berichts Hispigheligh des Spreache int die intern	antionale Dushaush and L. O. H.			
durchgeführt worden, in der sie einge	nationale Hecherche auf der Grundlage d Preicht wurde, sofern unter diesem Punkt	ler internationalen Anmeldung in der Sprache nichts anderes angegeben ist.		
Die internationale Recherche Anmeldung (Regel 23.1 b)) d	ist auf der Grundlage einer bei der Behö urchgeführt worden.	orde eingereichten Übersetzung der internationalen		
b. Hinsichtlich der in der internationalen	Anmeldung offenbarten Nucleotid- und	d/oder Aminosäuresequenz ist die internationale		
in der internationalen Anmelo	equenzprotokolls durchgeführt worden, da lung in Schriflicher Form enthalten ist.	38		
	nalen Anmeldung in computerlesbarer Fo	orm eingereicht worden ist.		
	in schriftlicher Form eingereicht worden i			
bei der Behörde nachträglich	in computerlesbarer Form eingereicht wo	orden ist.		
Die Erklärung, daß das nacht internationalen Anmeldung im	räglich eingereichte schriftliche Sequenzj n Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vo	protokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der orgelegt.		
_		en dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen,		
2. Bestimmte Ansprüche habe	en sich als nicht recherchierbar erwies	en (siehe Feld I).		
3. Mangelnde Einheitlichkeit d	er Erfindung (siehe Feld II).			
4. Hinsichtlich der Bezelchnung der Erfind	una			
X wird der vom Anmelder einge	_			
wurde der Wortlaut von der B				
5. Hinsichtlich der Zusammenfassung				
wird der vom Anmelder eingel				
Anmelder kann der Behörde in Recherchenberichts eine Stell	nnerhalb eines Monats nach dem Datum	assung von der Behörde festgesetzt. Der der Absendung dieses internationalen		
6. Folgende Abbildung der Zelchnungen ist	mit der Zusammenfassung zu veröffentli-	chen: Abb. Nr		
wie vom Anmelder vorgeschla		keine der Abb.		
weil der Anmelder selbst keine	e Abbildung vorgeschlagen hat.			
weil diese Abbildung die Erfind	dung besser kennzeichnet.	 		
		•		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT



A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C09D5/02 C09D7/14 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK **B. RECHERCHIERTE GEBIETE** Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C09D Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile Betr. Anspruch Nr. X EP 0 471 972 A (BASF CORPORATION) 1-4,7.8,26. Februar 1992 (1992-02-26) 12 - 16in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 33-50 Seite 5, Zeile 49-52 Seite 11, Zeile 36,37 Seite 13, Zeile 43-45 Seite 14, Zeile 51-56 Seite 15, Zeile 9-17 Seite 22. letzter Absatz DE 43 01 991 A (HERBERTS) Α 1 - 1628. Juli 1994 (1994-07-28) Seite 2, Zeile 37-65 Seite 6, Zeile 53-66 & EP 0 608 773 A 3. August 1994 (1994-08-03) in der Anmeldung erwähnt Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu Siehe Anhang Patentfamilie entnehmen T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nunzum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er-scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist ausgeführt) Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist Datum des Abschlusses der internationalen Recherche Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 20. Juli 2000 31/07/2000 Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Bevollmächtigter Bediensteter Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 Girard, Y

		Į	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Infon

on patent family members

PCP 00/03355

	atent document d in search report		Publication date	Patent far member		Publication date
EP	471972	A	26-02-1992	US 516 US 516 AT 15 DE 6912 DE 6912 DK 47 ES 210	4401 A 8105 A 6255 A 0771 T 5324 D 5324 T 1972 T 2373 T 3922 T	20-04-1993 01-12-1992 24-11-1992 15-04-1997 30-04-1997 02-01-1998 22-09-1997 01-08-1997 30-09-1997
` DE	4301991	A	28-07-1994	CA 211 DE 5940 EP 060 ES 211 GR 302 JP 634 MX 940	7509 T 4035 A 6245 D 8773 A 8267 T 7607 T 0830 A 0678 A 2649 A	15-07-1998 27-07-1994 23-07-1998 03-08-1994 16-09-1998 30-11-1998 13-12-1994 31-08-1994 30-09-1997





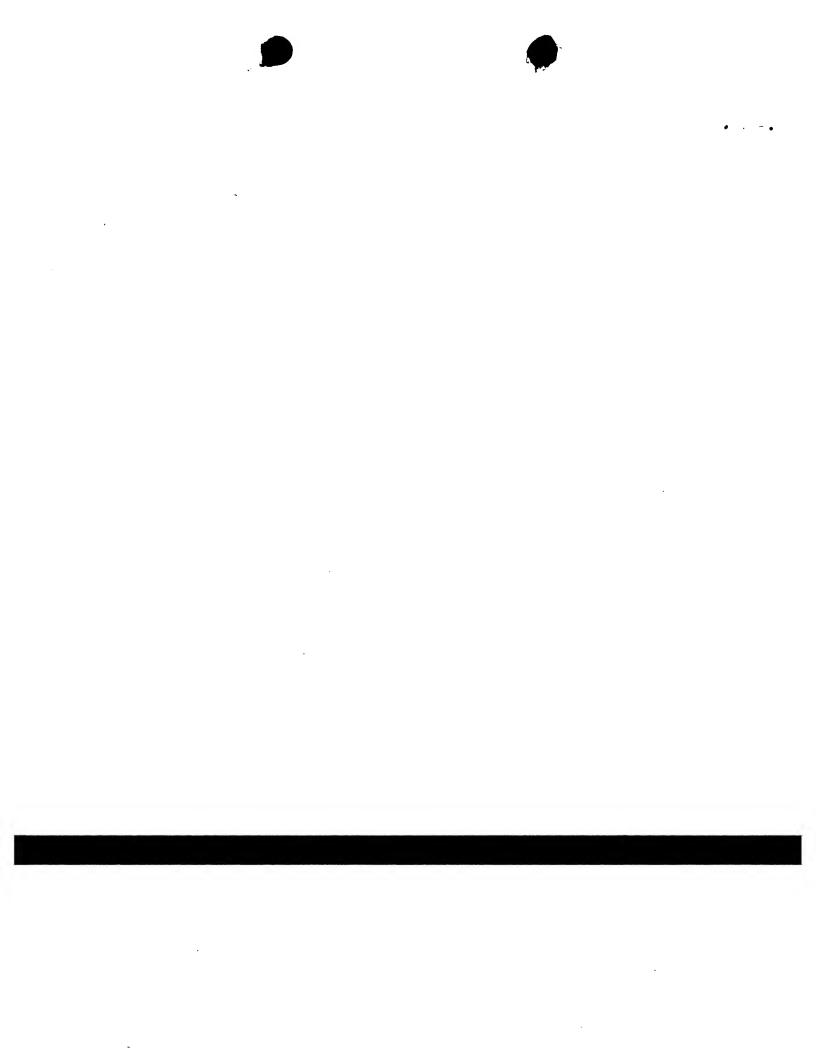
INTERNATIONAL SEARCH REPORT

(PCT Article 18 and Rules 43 and 44)

Applicant's or agent's file reference PAT99153PCT	FOR FURTHER ACTION	see Notification of Transmittal of International Search Report (Form PCT/ISA/220) as well as, where application, item 5 below.						
International application No. PCT/EP00/03355	International filing date 13 April 2000 (13.)	e (day/month/year) (Earliest) Priority Date (day/month/year						
Applicant								
BASF COATING AG et al.								
This international search report has bee according to Article 18. A copy is bein	n prepared by this Inter g transmitted to the Inte	national Searching Au ernational Bureau.	athority and is transmitted to the applicant					
This international search report consists	s of a total of 02	shee	ets.					
It is also accompanied by a copy of each prior art document cited in this report.								
Certain claims were found unsearchable (See Box I)								
2. Unity of invention is lacking (See Box II)								
3. The international application contains disclosure of a nucleotide and/or amino acid sequence listing and the international search was carried out on the basis of the sequence listing								
filed with the international application.								
furnished by the applicant separately from the international application.								
but not accompanied by a statement to the effect that it did not include matter going beyond the disclosure in the international application as filed								
transcribed by this Authority.								
4. With regard to the title, x the text is approved as submitted by the applicant								
the text has been established by this Authority to read as follows:								
5. With regard to the abstract, x the text is a	approved as submitted b	by the application						
the text has been established, according to Rule 38.2(b), by this Authority as it appears in Box III. The applicant may, within one month from the date of mailing of this international search report, submit comments to this Authority.								
6. Figure No as suggeste	d by the applicant		None of the figures					

because the applicant failed to suggest a figure.

because this figure better characterizes the invention.





A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPK 7 C09D5/02 C09D7/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

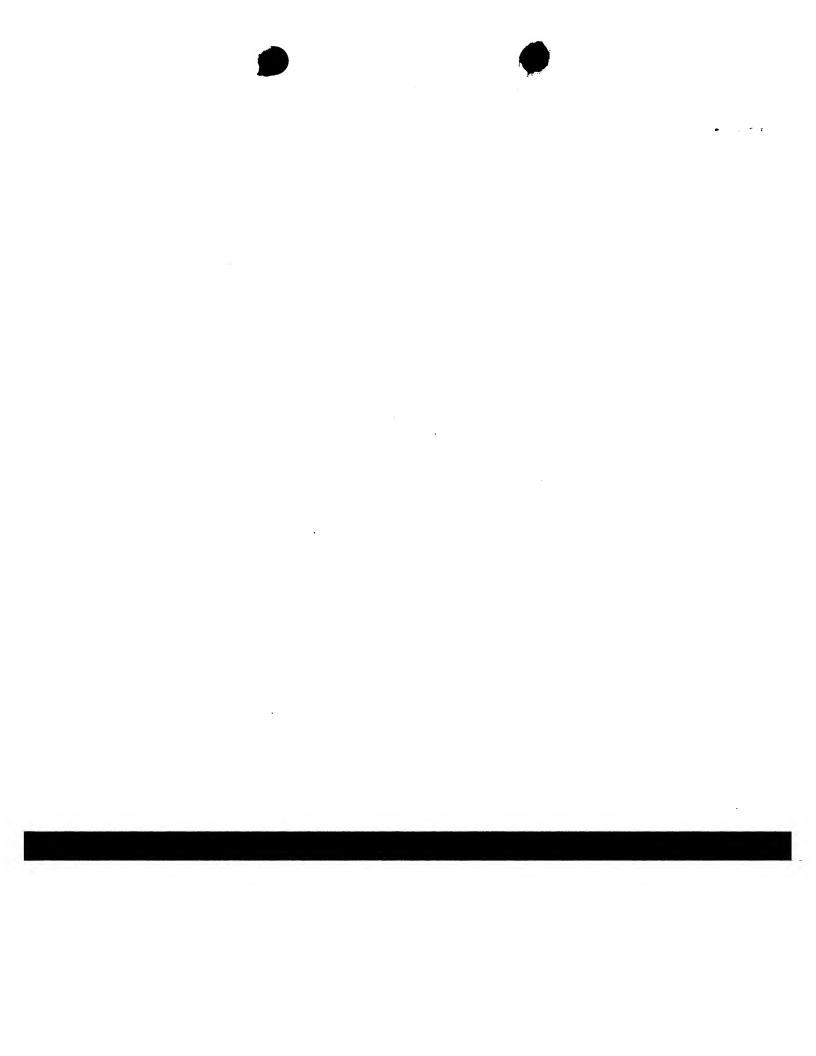
Minimum documentation search (classification system followed by classification symbols

IPK 7 C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data based consulted during the international search (name of data based and, where practicable, search terms used

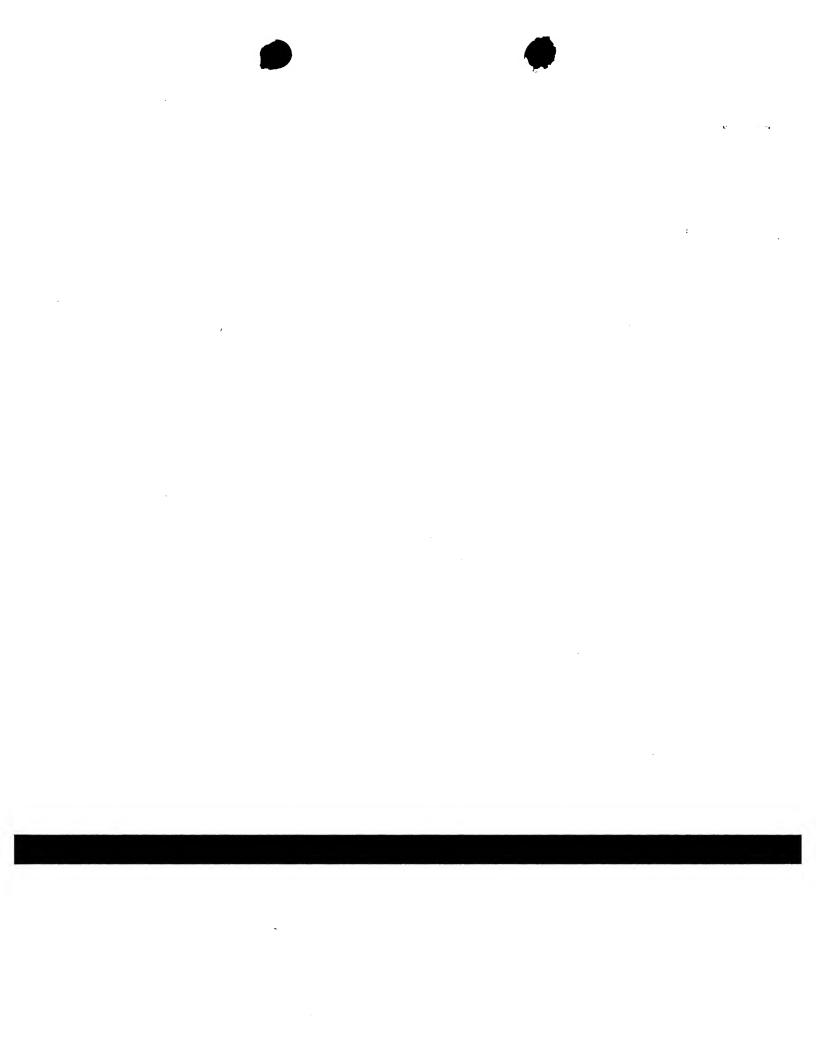
	onic data based consulted during the international sea	iren (nar	me or da	ta based and, where practicable,	search terms used	
	INTERNAL OCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT					
catego		n where	e appror	riate of the relevant passes	Relevant to claim No.	
x	EP 0 471 972 A (B) 26. Februar 1992 in der Anmeldung 6 Seite 3, Zeile 33 Seite 5, Zeile 49 Seite 11, Zeile 30 Seite 13, Zeile 43 Seite 14, Zeile 5 Seite 15, Zeile 9 Seite 22, letzter	ASF C (1992 erwäh -50 -52 6,37 3-45 1-56 -17	ORPOR -02-2 nt	ATION)	1-4, 7, 8, 12-16	
A	DE 43 01 991 A (H 28. Juli 1994 (19 Seite 2, Zeile 37 Seite 6, Zeile 53 & EP 0 608 773 A 3. August 1994 (in der Anmeldung	94-07 -65 -66 1994-	-28) -08-03	3)	1-16	
	Future documents are listed in the continuation of Box C		X	See patent family annex.		
* "A"	Special categories of cited documents: document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	priority defining the general state of the art which is not I to be of particular relevance "X" document of particular relevance; the claimed invention canno considered novel or cannot be considered to involve an invention step when the document is taken alone			he claimed invention cannot be	
"E"	earlier document but published on or after the internationa date				ent is taken alone ar relevance; the claimed invention cannot be an inventive step when the document is r more other such documents, such	
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or is cited to establish the publication date of another citation other special reason (as specified)		"&"	document member of the same pate		
"O"	document referring to an oral disclosure, use exhibition or means	other				
"P"	document published prior to the international filing date be than the priority date claimed	ut later				
Date of the actuarial completion of the international search			Date of mailing of the international search report			
20. July 2000			31/07/2000			
Name and mailing address of the ISA/ Eurofisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70)340-2040 Tx 31 651 epo nl, Fax (+31-70)340-3016			Authorized officer Girard, Y.			





International application No. PCT/EP00/03355

יני	Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
	EP 471972	A	26-02-1992	US US AT DE DE DK ES GR	5204401 A 5168105 A 5166255 A 150771 T 69125324 D 69125324 T 471972 T 2102373 T 3023922 T	20-04-1993 01-12-1992 24-11-1992 15-04-1997 30-04-1997 02-01-1998 22-09-1997 01-08-1997 30-09-1997
	DE 4301991	Α	28-07-1994	AT CA DE EP ES GR JP MX US	167509 T 2114035 A 59406245 D 0608773 A 2118267 T 3027607 T 6340830 A 9400678 A 5672649 A	15-07-1998 27-07-1994 23-07-1998 03-08-1994 16-09-1998 30-11-1998 13-12-1994 31-08-1994 30-09-1997



siehe das ganze Dokument siehe Zusammenfassung Siehe Anspruch

Spalte
Zeile
Seite
Beispiele

review the entire document see summary See claim Column Line Page

Example



•

E 4 444.74



PCT

WELTORGANISATION FUR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

Internationale Patentklassifikation 7:

C09D 5/02, 7/14

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 00/68327

A1

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

16. November 2000 (16.11.00)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP00/03355

(22) Internationales Anmeldedatum:

13. April 2000 (13.04.00)

(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(30) Prioritätsdaten:

199 21 457.3

8. Mai 1999 (08.05.99)

DE

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF COATINGS AG [DE/DE]; Glasuritstrasse 1, D-48165 · Münster (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LETTMANN, Bemhard [DE/DE]; Heineweg 2, D-48317 Drensteinfurt (DE).

(74) Anwalt: FITZNER, Uwe; Lintorfer Strasse 10, D-40878 Ratingen (DE).

(54) Title: AQUEOUS COATING MATERIAL AND MODULAR SYSTEM FOR PRODUCING SAME

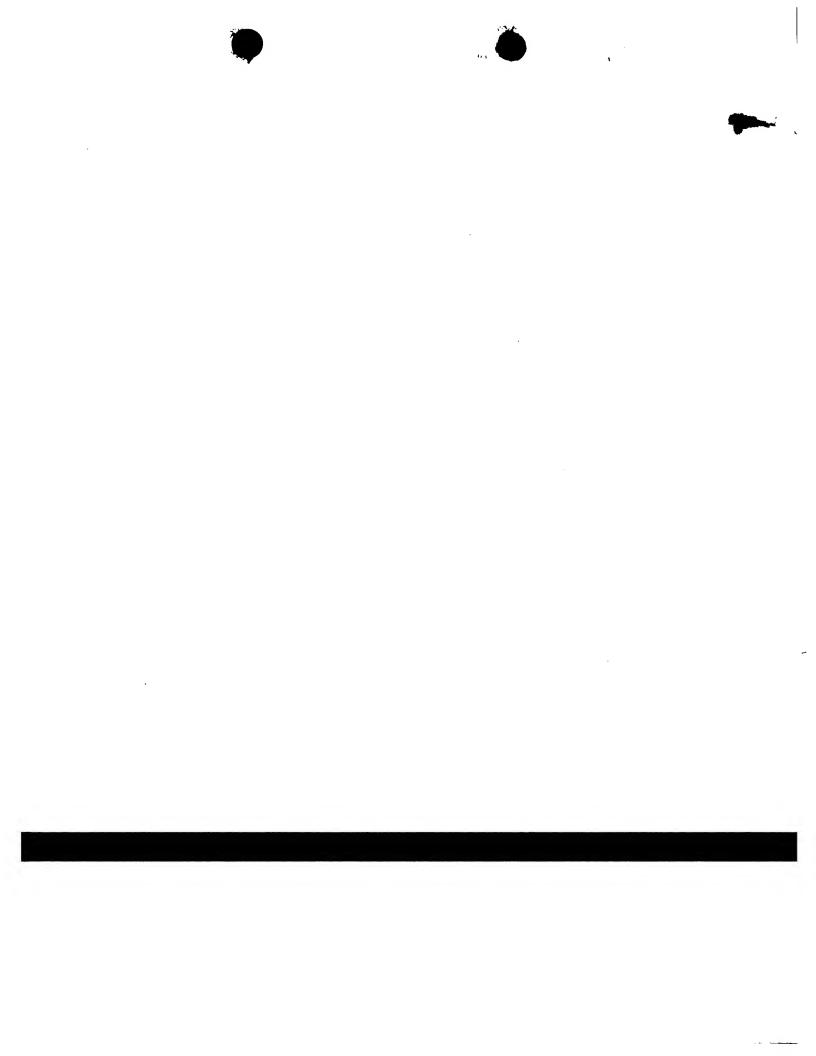
(54) Bezeichnung: WÄSSRIGER BESCHICHTUNGSSTOFF UND MODULSYSTEM ZU SEINER HERSTELLUNG

(57) Abstract

The invention relates to an aqueous coating material that can be produced by mixing (A1) at least one basic dye which is essentially water-free and contains (all) at least one binding agent that can optionally be dissolved or dispersed in water, (al2) at least one colouring and/or effect-creating pigment and (a13) at least one organic solvent that can optionally be mixed with water, (A2) at least one aqueous basic dye containing (a21) at least one binding agent that can be dissolved or dispersed in water, (a22) at least one colouring pigment and (a23) water, and (B) at least one aqueous pigment-free mixed lacquer containing (b1) at least one binding agent that can be dissolved or dispersed in water and (b2) water, and which basic dye optionally contains (C) an aqueous medium containing (c1) an additive that controls rheology. The invention also relates to a modular system for producing aqueous coating materials containing (I) at least one colouring and/or effect-creating module that is essentially water-free and contains at least one basic dye (A1), (II) at least one aqueous colour module containing at least one basic dye (A2) and (III) at least one aqueous pigment-free mixed lacquer module containing at least one aqueous pigment-free mixed lacquer (B) and optionally (IV) at least one rheology module.

(57) Zusammenfassung

Wäßriger Beschichtungsstoff, herstellbar, indem man (A1) mindestens eine im wesentlichen wasserfreie Basisfarbe, enthaltend (a11) mindestens ein gegebenenfalls in Wasser lösliches oder dispergierbares Bindemittel, (a12) mindestens ein farb- und/oder effektgebendes Pigment und (a13) mindestens ein gegebenenfalls mit Wasser mischbares organisches Lösemittel; (A2) mindestens eine wäßrige Basisfarbe, enthaltend (a21) mindestens ein in Wasser lösliches oder dispergierbares Bindemittel, (a22) mindestens ein farbgebendes Pigment und (a23) Wasser, und (B) mindestens einen wäßrigen pigmentfreien Mischlack, enthaltend (b1) mindestens ein in Wasser lösliches oder dispergierbares Bindemittel und (b2) Wasser, sowie gegebenenfalls enthaltend (C) ein wäßriges Medium, enthaltend (c1) ein die Rheologie steuerndes Additiv; miteinander vermischt; sowie ein Modulsystem für die Herstellung wäßriger Beschichtungsstoffe, enthaltend (I) mindestens ein im wesentlichen wasserfreies Farb- und/oder Effektmodul, enthaltend mindestens eine Basisfarbe (A1), (II) mindestens ein wäßriges Farbmodul. enthaltend mindestens eine Basisfarbe (A2) und (III) mindestens ein wäßriges pigmentfreies Mischlackmodul, enthaltend mindestens einen wäßrigen pigmentfreien Mischlack (B) und gegebenenfalls (IV) mindestens ein Rheologiemodul.



ORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7:	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/6832			
C09D 5/02, 7/14		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 16. November 2000 (16.11.00			
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP((22) Internationales Anmeldedatum: 13. April 2000 (1		(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT			
(30) Prioritätsdaten: 199 21 457.3 8. Mai 1999 (08.05.99)	D	Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.			
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): COATINGS AG [DE/DE]; Glasuritstrasse 1, 1 Münster (DE).					
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LETTMANN, I [DE/DE]; Heineweg 2, D-48317 Drensteinfurt (DE		rd			
(74) Anwalt: FITZNER, Uwe; Lintorfer Strasse 10, I Ratingen (DE).	D-4087	78			

(54) Title: AQUEOUS COATING MATERIAL AND MODULAR SYSTEM FOR PRODUCING SAME

(54) Bezeichnung: WÄSSRIGER BESCHICHTUNGSSTOFF UND MODULSYSTEM ZU SEINER HERSTELLUNG

(57) Abstract

The invention relates to an aqueous coating material that can be produced by mixing (A1) at least one basic dye which is essentially water-free and contains (all) at least one binding agent that can optionally be dissolved or dispersed in water, (al2) at least one colouring and/or effect-creating pigment and (a13) at least one organic solvent that can optionally be mixed with water; (A2) at least one aqueous basic dye containing (a21) at least one binding agent that can be dissolved or dispersed in water, (a22) at least one colouring pigment and (a23) water; and (B) at least one aqueous pigment-free mixed lacquer containing (b1) at least one binding agent that can be dissolved or dispersed in water and (b2) water; and which basic dye optionally contains (C) an aqueous medium containing (c1) an additive that controls rheology. The invention also relates to a modular system for producing aqueous coating materials containing (I) at least one colouring and/or effect-creating module that is essentially water-free and contains at least one basic dye (A1), (II) at least one aqueous colour module containing at least one basic dye (A2) and (III) at least one aqueous pigment-free mixed lacquer module containing at least one aqueous pigment-free mixed lacquer (B) and optionally (IV) at least one rheology module.

(57) Zusammenfassung

Wäßriger Beschichtungsstoff, herstellbar, indem man (A1) mindestens eine im wesentlichen wasserfreie Basisfarbe, enthaltend (a11) mindestens ein gegebenenfalls in Wasser lösliches oder dispergierbares Bindemittel, (a12) mindestens ein farb- und/oder effektgebendes Pigment und (a13) mindestens ein gegebenenfalls mit Wasser mischbares organisches Lösemittel; (A2) mindestens eine wäßrige Basisfarbe, enthaltend (a21) mindestens ein in Wasser lösliches oder dispergierbares Bindemittel, (a22) mindestens ein farbgebendes Pigment und (a23) Wasser, und (B) mindestens einen wäßrigen pigmentfreien Mischlack, enthaltend (b1) mindestens ein in Wasser lösliches oder dispergierbares Bindemittel und (b2) Wasser; sowie gegebenenfalls enthaltend (C) ein wäßriges Medium, enthaltend (c1) ein die Rheologie steuerndes Additiv; miteinander vermischt; sowie ein Modulsystem für die Herstellung wäßriger Beschichtungsstoffe, enthaltend (I) mindestens ein im wesentlichen wasserfreies Farb- und/oder Effektmodul, enthaltend mindestens eine Basisfarbe (A1), (II) mindestens ein wäßriges Farbmodul. enthaltend mindestens eine Basisfarbe (A2) und (III) mindestens ein wäßriges pigmentfreies Mischlackmodul, enthaltend mindestens einen wäßrigen pigmentfreien Mischlack (B) und gegebenenfalls (IV) mindestens ein Rheologiemodul.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien	
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei	
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal	
ΑŬ	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland	
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad	
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo	
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan	
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan	
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei	
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago	
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine	
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda	
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von	

CG	Kongo	KE	Kema	IVE	Niederlande	¥14	Victiani	
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien	
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	zw	Zimbabwe	
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen			
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal			
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien			
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation			
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan			
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden			
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur			

Wäßriger Beschichtungsstoff und Modulsystem zu seiner Herstellung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Modulsystem (Baukastensystem, Mischsystem) für die Herstellung neuer wäßriger Beschichtungsstoffe in genau abstimmbaren Farbtönen und optischen Effekten. Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung des neuen Modulsystems in der Autoserien- und -reparaturlackierung sowie in der Kunststofflackierung.

Aus der deutschen Patentanmeldung DE-A-41 10 520 ist ein Mischsystem bekannt, welches geeignet ist, wäßrige Beschichtungsstoffe in genau abstimmbaren Farbtönen und optischen Effekten nach Bedarf herzustellen. Dieses bekannte Mischsystem enthält im wesentlichen wasserfreie farb-und/oder effektgebende Basisfarben und mindestens einen wäßrigen pigmentfreien Mischlack. Dieses Mischsystem und die hieraus hergestellten Beschichtungsstoffe erfüllen aufgrund ihrer Variationfähigkeit im wesentlichen die stetig steigenden Anforderungen des Marktes. Indes können sie hinsichtlich der Deckkraft noch weiter verbessert werden.

10

15

20

25

30

Aus der Patentschrift EP-A-0 608 773 ist ein Modulsystem bekannt, welches ein Effektmodul, das mindestens 20 Gew.-% Wasser enthält, und einen wäßrigen pigmentfreien Mischlack aufweist. Auch dieses bekannte Modulsystem gestattet es, Beschichtungsstoffe in genau abstimmbaren Farbtönen und optischen Effekten herzustellen. Nachteilig ist, daß sich Metallic-Effektpigmente auf der Basis von Aluminium in dem Effektmodul wegen dessen hohen Wassergehalts häufig unter Wasserstoffentwicklung zersetzen. Hierdurch wird die Lagerstabilität des Effektmoduls verschlechtert.

Aus der Patentschrift EP-A-0 614 951 ist ein Modulsystem bekannt, welches ein Farbmodul mit mindestens 20 Gew.-% Wasser und einen wäßrigen pigmentfreien Mischlack aufweist. Dieses Modulsystem gestattet indes nur die Herstellung von Unidecklacken.

In der Patentschrift EP-A-0 471 972 wird ein Modulsystem beschrieben, welches ein im wesentlichen wasserfreies Effektmodul mit Metallic-Effektpigmenten, ein wäßriges Farbmodul und ein Rheologiemodul enthält. Alternativ kann anstelle des wäßrigen Farbmoduls ein wäßriger pigmentfreien Mischlack verwendet werden. Wesentlich für dieses bekannte Modulsystem ist, daß die Farbe des hieraus hergestellten Beschichtungsstoffs nur über das wäßrige Farbmodul eingestellt werden kann. Außerdem können die mit Hilfe dieses Modulsystems hergestellten Beschichtungsstoffe in ihrer Deckkraft noch weiter verbessert werden.

10

30

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein neues Modulsystem bereitzustellen, das insgesamt eine höhere Lagerstabilität als die bislang bekannten Modulsysteme aufweist und das es gestattet, in einfacher Weise bei Bedarf Beschichtungsstoffe in genau abstimmbaren Farbtönen und optischen Effekten herzustellen, wobei die Beschichtungsstoffe Lackierungen liefern sollen, welche eine höhere Deckkraft als die Lackierungen des Standes der Technik aufweisen.

Demgemäß wurde der neue wäßrige Beschichtungsstoff gefunden, welcher 20 herstellbar ist, indem man

- (A1) mindestens eine im wesentlichen wasserfreie farb- und/oder effektgebende Basisfarbe, enthaltend
- 25 (a11) mindestens ein gegebenenfalls in Wasser lösliches oder dispergierbares Bindemittel,
 - (a12) mindestens ein farb- und/oder effektgebendes Pigment und
 - (a13) mindestens ein gegebenenfalls mit Wasser mischbares organisches Lösemittel sowie gegebenenfalls enthaltend

		(a14)	mindestens ein Vernetzungsmittel und/oder
£		(a15)	mindestens einen Hilfs- und/oder Zusatzstoff (Lackadditiv);
5	(A2)	mind	lestens eine wäßrige farbgebende Basisfarbe, enthaltend
		(a21)	mindestens ein in Wasser lösliches oder dispergierbares Bindemittel
10		(a22)	mindestens ein farbgebendes Pigment und
		(a23)	Wasser sowie gegebenenfalls enthaltend
15		(a24)	mindestens ein gegebenenfalls mit Wasser mischbares organisches Lösemittel
		(a25)	mindestens ein Vernetzungsmittel und/oder
••		(a26)	mindestens einen Hilfs- und/oder Zusatzstoff (Lackadditiv);
20	und		
	(B)	mind	lestens einen wäßrigen pigmentfreien Mischlack, enthaltend
25		(b1)	mindestens ein in Wasser lösliches oder dispergierbares Bindemittel und
		(b2)	Wasser sowie gegebenenfalls enthaltend
30		(b3)	mindestens ein Vernetzungsmittel und/oder

4

(b4) mindestens einen Hilfs- und/oder Zusatzstoff (Lackadditiv); sowie gegebenenfalls enthaltend

- 5 (C) ein pigmentfreies wäßriges Medium, enthaltend
 - (c1) mindestens ein die Rheologie steuerndes Additiv;

mit der Maßgabe, daß es sich bei den Lackadditiven (a15), (a26) und/oder (b4) auch um mindestens ein die Rheologie steuerndes Additiv (c1) handeln kann;

miteinander vermischt.

Im folgenden wird der neue wäßrige Beschichtungsstoff als "erfindungsgemäßer

15 Beschichtungsstoff" bezeichnet.

Außerdem wurde das neue Modulsystem für die Herstellung wäßriger Beschichtungsstoffe gefunden, welches mindestens die folgenden wesentlichen Bestandteile enthält:

20

- (I) mindestens ein im wesentlichen wasserfreies Farb- und/oder Effektmodul, enthaltend
- (A1) mindestens eine im wesentlichen farb- und/oder effektgebende
 Basisfarbe, enthaltend
 - (all) mindestens ein gegebenenfalls in Wasser lösliches oder dispergierbares Bindemittel,
 - (a12) mindestens ein farb- und und/oder effektgebendes Pigment und

		(a13) mindestens ein gegebenenfalls mit Wasser mischbares
		organisches Lösemittel sowie gegebenenfalls enthaltend
5		(a14) mindestens ein Vernetzungsmittel und/oder
	•	(a15) mindestens einen Hilfs- und/oder Zusatzstoff (Lackadditiv);
10	(II)	mindestens ein wäßriges Farbmodul, enthaltend
10		(A2) mindestens eine wäßrige farbgebende Basisfarbe, enthaltend
15		(a21) mindestens ein in Wasser lösliches oder dispergierbares Bindemittel,
15		(a22) mindestens ein farbgebendes Pigment und
		(a23) Wasser sowie gegebenenfalls enthaltend
20		(a24) mindestens ein gegebenenfalls mit Wasser mischbares organisches Lösemittel
		(a25) mindestens ein Vernetzungsmittel und/oder
25		(a26) mindestens einen Hilfs- und/oder Zusatzstoff (Lackadditiv);
	und	
30	(III)	mindestens ein wäßriges pigmentfreies Mischlackmodul, enthaltend
- -		(B) mindestens einen pigmentfreien Mischlack, enthaltend

5

10

15

25

(b1)	mindestens	ein	in	Wasser	lösliches	oder	dispergierbares
	Bindemittel	und					

- (b2) Wasser sowie gegebenenfalls enthaltend
- (b3) mindestens ein Vernetzungsmittel und/oder
- (b4) mindestens einen Hilfs- und/oder Zusatzstoff (Lackadditiv);

sowie gegebenenfalls enthaltend

- (IV) mindestens ein pigmentfreies Rheologiemodul, enthaltend
- (C) ein wäßriges Medium, enthaltend
 - (c1) mindestens ein die Rheologie steuerndes Additiv;
- mit der Maßgabe, daß es sich bei den Lackadditiven (a15), (a26) und/oder (b4) auch um mindestens ein die Rheologie steuerndes Additiv (c1) handeln kann.
 - Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bezeichnet der Begriff "Modul" ein standardisiertes gebrauchsfertiges Handelsprodukt, dessen anwendungstechnisches Eigenschaftsprofil den Eigenschaftsprofilen andere Module genau angepaßt ist und diese ergänzt, so daß die Module insgesamt zu einem Modulsystems kombiniert werden können.

7

Des weiteren wurde ein neues Verfahren zur Herstellung eines wäßrige Beschichtungsstoffs mit genau festgelegter Tönung und optischem Effekt gefunden, bei welchem man den wäßrigen Beschichtungsstoff durch Vermischen voneinander gelagerter Module unterschiedlicher stofflicher getrennt Zusammensetzung und Funktion kurz vor der Applikation des Beschichtungsstoffs herstellt und bei welchem man mindestens

(I) mindestens ein im wesentlichen wasserfreies Farb- und/oder Effektmodul, enthaltend

(A1) mindestens eine im wesentlichen wasserfreie farb- und/oder effektgebende Basisfarbe, enthaltend

- (a11) mindestens ein gegebenenfalls in Wasser lösliches oder dispergierbares Bindemittel,
 - (a12) mindestens ein farb- und/oder effektgebendes Pigment und
- mindestens ein gegebenenfalls mit Wasser mischbares organisches Lösemittel sowie gegebenenfalls enthaltend
 - (a14) mindestens ein Vernetzungsmittel und/oder
- (a15) mindestens einen Hilfs- und/oder Zusatzstoff
 (Lackadditiv);
 - (II) mindestens ein wäßriges Farbmodul, enthaltend
 - (A2) mindestens eine wäßrige farbgebende Basisfarbe, enthaltend

10

			(a21)	mindestens ein in Wasser lösliches oder dispergierbares Bindemittel,
£			(a22)	mindestens ein farbgebendes Pigment und
5			(a23)	Wasser sowie gegebenenfalls enthaltend
			(a24)	mindestens ein gegebenenfalls mit Wasser mischbares organisches Lösemittel
10			(a25)	mindestens ein Vernetzungsmittel und/oder
			(a26)	mindestens einen Hilfs- und/oder Zusatzstoff (Lackadditiv);
15	und			
	(III)	minde	stens ei	in pigmentfreies Mischlackmodul, enthaltend
		(B)	minde	estens einen wäßrigen pigmentfreien Mischlack, enthaltend
20			(b1)	mindestens ein in Wasser lösliches oder dispergierbares Bindemittel und
			(b2)	Wasser sowie gegebenenfalls enthaltend
25			(b3)	mindestens ein Vernetzungsmittel und/oder
			(b4)	mindestens einen Hilfs- und/oder Zusatzstoff (Lackadditiv);

WO 00/68327

- (IV) mindestens ein pigmentfreies Rheologiemodul, enthaltend
 - (C) ein wäßriges Medium, enthaltend
- 5 (c1) mindestens ein die Rheologie steuerndes Additiv;

mit der Maßgabe, daß es sich bei den Lackadditiven (a15), (a26) und/oder (b4) auch um mindestens ein die Rheologie steuerndes Additiv (c1) handeln kann;

10 miteinander vermischt.

15

20

25

30

Im folgenden wird das neue Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs als "erfindungsgemäßes Verfahren" bezeichnet.

Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den Fachmann nicht vorhersehbar, daß mit Hilfe des erfindungsgemäßen Modulsystems die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe gelöst werden konnte. Insbesondere war es überraschend, daß das erfindungsgemäßen Modulsystemen eine Lagerstabilität aufweist, die derjenigen der bekannten Modulsystemen entspricht oder diese sogar übertrifft. Des weiteren war es überraschend, daß das erfindungsgemäßen Modulsystemen bei ansonsten gleichen oder sogar besseren anwendungstechnischen Eigenschaften erfindungsgemäße Beschichtungsstoffe mit signifikant höherem Pigmentgehalt liefert, mit deren Hilfe sich Lackierungen herstellen lassen, die in ihrer Deckkraft den Lackierungen des Standes der Technik überlegen sind. Insbesondere überraschte, daß auch die Lagerstabilität der einzelnen Module diejenige der bekannten Module übertrifft. Nicht zuletzt überraschte der wesentliche Vorteil, daß der wäßrige Farbmodul (II) und der wäßrige pigmentfreie Mischlackmodul (III) einerseits und der im wesentlichen wasserfreie Farb- und/oder Effektmodul (I) andererseits sehr gut miteinander verträglich sind und keinerlei Probleme beim Vermischen bereiten. Darüber hinaus erweist es sich als ein weiterer wesentlicher Vorteil des

10

erfindungsgemäßen Modulsystems, daß es – sofern dies in der Praxis erforderlich wird – wie das aus der deutschen Patentanmeldung DE-A-40 10 520 bekannte Mischsystem angewendet werden kann.

Das erfindungsgemäße Modulsystem enthält demnach mindestens ein im wesentlichen wasserfreies Farb- und/oder Effektmodul (I) mindestens ein wäßriges Farbmodul (II) und mindestens ein wäßriges pigmentfreies Mischlackmodul (III). Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet dies, daß neben dem wäßrigen Farbmodul (II) stets mindestens ein im wesentlichen wasserfreies Modul (I) vorliegt, welches die Funktion der Farbgebung teilweise übernimmt.

Somit enthält die erste Variante des erfindungsgemäßen Modulsystems mindestens ein im wesentlichen wasserfreies Farbmodul (I), welches somit die Funktion der Farbgebung teilweise übernimmt, mindestens ein wäßriges Farbmodul (II) und mindestens ein wäßriges pigmentfreies Mischlackmodul (III). Diese Variante dient der Herstellung von farbigen Unidecklackierungen und Mehrschichtlackierungen, welche im wesentlichen frei von optischen Effekten wie Metallic-Effekten sind.

20

25

15

Erfindungsgemäß enhält das erfindungsgemäße Modulsystem in seiner zweiten Variante, die erfindungsgemäß bevorzugt ist, mindestens ein im wesentlichen wasserfreies Farb- und Effektmodul (I), welches somit die Funktionen der Effektgebung ganz und der Farbgebung teilweise übernimmt, mindestens ein wäßriges Farbmodul (II) und mindestens ein wäßriges pigmentfreies Mischlackmodul (III).

Erfindungsgemäß enhält das erfindungsgemäße Modulsystem in seiner dritten

wesentlichen wasserfreies Effektmodul (I), welches somit alleine der Effektgebung dient, mindestens ein im wesentlichen wasserfreies Farbmodul (I),

11

mindestens ein wäßriges Farbmodul (II) und mindestens ein wäßriges pigmentfreies Mischlackmodul (III).

Das im wesentlichen wasserfreie Farb- und/oder Effektmodul (I), das wäßrige Farbmodul (II) und/oder das wäßrige pigmentfreie Mischlackmodul (III) kann oder können mindestens ein die Rheologie steuerndes Additiv enthalten. Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, wenn mindestens eines dieser Additive lediglich in dem wäßrige Farbmodul (II) und/oder dem wäßrigen pigmentfreien Mischlackmodul (III), insbesondere lediglich in dem wäßrigen pigmentfreien Mischlackmodul (III), enthalten ist.

Indes resultieren erfindungsgemäß zusätzliche besondere Vorteile, wenn das die Rheologie steuernde Additiv zusätzlich oder lediglich, insbesondere aber lediglich, in dem pigmentfreien Rheologiemodul (IV) vorliegt. Erfindungsgemäße Modulsysteme, welche mindestens ein pigmentiertes Rheologiemodul (IV) enthalten, werden deshalb besonders bevorzugt verwendet.

Der erste wesentliche Bestandteil des erfindungsgemäßen Modulsystems ist mindestens ein im wesentlichen wasserfreies Farb- und/oder Effektmodul (I).

20

25

15

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet der Passus "im wesentlichen wasserfrei", daß die betreffenden Farb- und/oder Effektmodule (I) gar kein Wasser oder das Wasser nur in solchen Mengen enthalten, wie sie aufgrund des Wassergehalts der Ausgangsprodukte resultieren. Vorzugsweise liegen diese Mengen unterhalb 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 2 Gew.-% und insbesondere 1 Gew.-% Wasser, bezogen auf die Gesamtmenge des betreffenden Farb- und/oder Effektmoduls (I).

Des weiteren weist der Begriff "Farb- und/oder Effektmodul" darauf hin, daß mit

Hilfe dieses Moduls die Farbtönung und/oder der optische Effekt des hiermit hergestellten Beschichtungsstoffs eingestellt wird. Demnach handelt es sich bei

12

den erfindungsgemäß zu verwendenden Modul (I) entweder um ein Farbmodul (I), ein Effektmodul (I) oder ein Farb- und Effektmodul (I).

Das erfindungsgemäß zu verwendende Farbmodul (I) wird insbesondere für die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen mit genau Herstellung von abgestimmter Farbtönung für die Herstellung von Unidecklacken und Basislacken, verwendet. Mit Hilfe des vorzugsweise Basislacken, erfindungsgemäß zu verwendenden Effektmoduls (I) wird der optische Effekt der Beschichtungsstoffe eingestellt. Mit Hilfe erfindungsgemäßen erfindungsgemäß zu verwendenden Farb- und Effektmoduls (I) kann sowohl die der optische Effekt der erfindungsgemäßen auch als Beschichtungsstoffe genau eingestellt werden.

Der wesentliche Bestandteil des erfindungsgemäß zu verwendenden Effektmoduls (I) ist mindestens eine im wesentlichen wasserfreie farb- und/oder effektgebende Basisfarbe (A1). Für sie gilt das hinsichtlich des Effektmoduls (I) Gesagte sinngemäß.

Der erste wesentliche Bestandteile der Basisfarbe (A1) ist mindestens ein gegebenenfalls in Wasser lösliches oder dispergierbares Bindemittel (a11). Wird ein Bindemittel (a11) verwendet, welches in Wasser nicht löslich oder dispergierbar ist, muß es in der Gegenwart der nachstehend beschriebenen Bindemittel (a21) und (b1) wasserdispergierbar sein.

Als Bindemittel (a11) kommen grundsätzlich alle Bindemittel in Betracht, wie sie auch in den bekannten, in den Patentschriften DE-A-41 10 520, EP-A-0 608 773 oder EP-A-0 614 951 beschriebenen Modulsystemen verwendet werden.

dispergierbar sind, welche sich aber in der Gegenwart der wasserlöslichen oder dispergierbaren Bindemittel (b1) in Wasser dispergieren lassen entstammen den

nachstehend beschriebenen Oligomer- und/oder Polymerklassen, nur daß sie keine oder nur so wenige der nachstehend beschriebenen hydrophilen funktionellen Gruppen (i), (ii) oder (iii) enthalten, daß keine Wasserlöslichkeit oder – dispergierbarkeit resultiert.

5

Die geeigneten in wasserlöslichen oder dispergierbaren Bindemittel (all) sind oligomere oder polymere Harze. Die Bindemittel (all) sind physikalisch trocknend oder aber sie enthalten funktionelle Gruppen, die mit den nachstehend beschriebenen Vernetzungsmitteln (al4), (a25) oder (b3) reagieren können.

10

Beispiele geeigneter funktioneller Gruppen sind Amino-, Thio-, Carbonat-, Epoxid- und/oder Hydroxylgruppen, von denen die Hydroxylgruppen besonders vorteilhaft sind und daher erfindungsgemäß besonders bevorzugt werden.

- Beispiele geeigneter erfindungsgemäß bevorzugter Bindemittel (a11) sind lineare und/oder verzweigte und/oder blockartig, kammartig und/oder statistisch aufgebaute Poly(meth)acrylate oder Acrylatcopolymerisate, Polyester, Alkyde, Aminoplastharze, Polyurethane, acrylierte Polyurethane, acrylierte Polyester, Polylactone, Polycarbonate, Polyether, Epoxidharz-Amin-Addukte, (Meth)Acrylatdiole, partiell verseifte Polyvinylester oder Polyharnstoffe, von denen die Acrylatcopolymerisate, die Polyester, die Polyurethane, die Polyether und die Epoxidharz-Amin-Addukte besonders vorteilhaft sind und deshalb besonders bevorzugt verwendet werden.
- Hinsichtlich der Herstellbarkeit, der Handhabung und der besonders vorteilhaften Eigenschaften der hiermit hergestellten erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe bieten die Acrylatcopolymerisate, die Polyester und/oder die Polyurethane (al1), insbesondere aber die Polyurethane (al1), ganz besondere Vorteile, weswegen sie erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt verwendet werden.

14

Vorzugsweise sind die Bindemittel (al1) für sich gesehen in Wasser löslich oder dispergierbar.

Beispiele geeigneter wasserlöslicher oder –dispergierbarer Bindemittel (a11) enthalten entweder

- (i) funktionelle Gruppen, die durch Neutralisationsmittel und/oder Quaternisierungsmittel in Kationen überführt werden können, und/oder kationische Gruppen
- 10 oder
 - (ii) funktionelle Gruppen, die durch Neutralisationsmittel in Anionen überführt werden können, und/oder anionische Gruppen
- 15 und/oder
 - (iii) nichtionische hydrophile Gruppen.
- Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender funktioneller Gruppen (i),
 die durch Neutralisationsmittel und/oder Quaternisierungsmittel in Kationen
 überführt werden können, sind primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen,
 sekundäre Sulfidgruppen oder tertiäre Phoshingruppen, insbesondere tertiäre
 Aminogruppen oder sekundäre Sulfidgruppen.
- Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender kationischer Gruppen (i) sind primäre, sekundäre, tertiäre oder quaternäre Ammoniumgruppen, tertiäre Sulfoniumgruppen oder quaternäre Phosphoniumgruppen, vorzugsweise quaternäre Ammoniumgruppen oder tertiäre Sulfoniumgruppen, insbesondere

WO 00/68327

Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender funktioneller Gruppen (ii), die durch Neutralisationsmittel in Anionen überführt werden können, sind Carbonsäure-, Sulfonsäure- oder Phosphonsäuregruppen, insbesondere Carbonsäuregruppen.

5

Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender anionischer Gruppen (ii) sind Carboxylat-, Sulfonat- oder Phosphonatgruppen, insbesondere Carboxylatgruppen.

Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender nichtionischer hydrophiler Gruppen (iii) sind Polyethergruppen, insbesondere Poly(alkylenether)gruppen.

Die Auswahl der Gruppen (i) oder (ii) ist so zu treffen, daß keine störenden
Reaktionen mit den funktionelle Gruppen, die mit den nachstehend beschriebenen
Vernetzungsmitteln (a14), (a25) oder (b3) reagieren können, möglich sind. Der
Fachmann kann daher die Auswahl in einfacher Weise anhand seines Fachwissens
treffen.

- Beispiele geeigneter Neutralisationsmittel für in Kationen umwandelbare funktionelle Gruppen (i) sind anorganische und organische Säuren wie Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure, Dimethylolpropionsäure oder Zitronensäure.
- Beispiele für geeignete Neutralisationsmittel für in Anionen umwandelbare funktionelle Gruppen (ii) sind Ammoniak, Ammoniamsalze, wie beispielsweise Ammoniamcarbonat oder Ammoniamhydrogencarbonat, sowie Amine, wie z.B. Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, Dimethylanilin, Diethylanilin, Triphenylamin, Dimethylethanolamin, Diethylethanolamin, Methyldiethanolamin, Triethanolamin und dergleichen. Die Neutralisation kann in organischer Phase

16

oder in wäßriger Phase erfolgen. Bevorzugt wird als Neutralisationsmittel Dimethylethanolamin eingesetzt.

Im allgemeinen wird die Menge an Neutralisationsmittel wird so gewählt, daß 1 bis 100 Äquivalente, bevorzugt 50 bis 90 Äquivalente der funktionellen Gruppen (i) oder (ii) des Bindemittels (al1) neutralisiert werden.

Hinsichtlich der Herstellbarkeit, der Handhabung und der besonders vorteilhaften Eigenschaften der hiermit hergestellten erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe und Modulsysteme bieten die Bindemittel (a11), welche die anionenbildenden Gruppen und/oder Anionen (ii), insbesondere die Carbonsäure- und/oder die Carboxylatgruppen enthalten, ganz besondere Vorteile, weswegen sie erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt verwendet werden.

Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, wenn die Bindemittel (a11) ein zahlenmittleres Molekulargewicht Mn von 750 bis 2.000.000, vorzugsweise 750 bis 1.000.000, besonders bevorzugt 750 bis 500.000 und insbesondere 750 bis 300.000 Dalton, eine Uneinheitlichkeit des Molekulargewichts U von 1,0 bis 10, vorzugsweise 1,0 bis 8, besonders bevorzugt 1,0 bis 6 und insbesondere 1,0 bis 4, wenn eine ionische Stabilisierung angestrebt ist, eine Säurezahl von 10 bis 150, vorzugsweise 15 bis 100, besonders bevorzugt 20 bis 80 und insbesondere 25 bis 70 mg KOH/g und, sofern Hydroxylgruppen enthalten sind, eine OH-Zahl von 10 bis 350, vorzugsweise 15 bis 250, besonders bevorzugt 20 bis 200 und insbesondere 25 bis 150 mg KOH/g aufweisen.

25

Innerhalb des vorstehend angegebenen ganz besonders vorteilhaften Bereichs des zahlenmittleren Molekulargewichts Mn von 750 bis 300.000 Dalton ist derjenige von 750 bis 30.000 Dalton bervorzuheben, weil Bindemittel (al.1) dieses

Eigenschaften der resultierenden Basisfarben (A1) zusätzliche Vorteile bieten. Weitere Vorteile ergeben sich, wenn die Bindemittel (a11) ein zahlenmittleres

10

20

Molekulargewicht Mn von 850 bis 20.000 Dalton und insbesondere 950 bis 15.000 Bauten aufweisen.

Beispiele ganz besonders bevorzugter erfindungsgemäß zu verwendender Bindemittel (a11) sind

- (all1) die nachstehend beschriebenen, Carbonsäure- und/oder Carboxlylatgruppen und gegebenenfalls Hydroxylgruppen enthaltende Acrylatcopolymerisate (all),
- (a112) die nachstehend beschriebenen, Carbonsäure- und/oder Carboxlylatgruppen und gegebenenfalls Hydroxylgruppen enthaltende Polyesterharze (a11) und/oder
- 15 (al13) die nachstehend beschriebenen, Carbonsäure- und/oder Carboxlylatgruppen und gegebenenfalls Hydroxylgruppen enthaltende Polyurethanharze (al1).
 - Insbesondere werden Acrylatcopolymerisate (a111) verwendet, die erhältlich sind in Gegenwart mindestens eines Polymerisationsinitiators durch Polymerisation in Masse, Lösungspolymerisation in einem organischen Lösemittel oder einem Lösemittelgemisch, durch Emulsionspolymerisation oder Fällungspolymerisation in Wasser von
- einem von (m2), (m3), (m4), (m5) und (m6) verschiedenen, mit (m2), (m3), (m4), (m5) und (m6) copolymerisierbaren, im wesentlichen säuregruppenfreien (Meth)acrylsäureester oder einem Gemisch aus solchen Monomeren,
- om m2) einem mit (m1), (m3), (m4), (m5) und (m6) copolymerisierbaren, von (m5) verschiedenen, ethylenisch ungesättigten Monomer, das mindestens

eine Hydroxylgruppe pro Molekül trägt und im wesentlichen säuregruppenfrei ist, oder einem Gemisch aus solchen Monomeren,

- m3) einem mindestens eine Säuregruppe, die in die entsprechende 5 Säureaniongruppe überführbar ist, pro Molekül tragenden, mit (m1), (m2), (m4), (m5) und (m6) copolymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomer oder einem Gemisch aus solchen Monomeren und
- m4) gegebenenfalls einem oder mehreren Vinylestern von in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül und/oder
- m5) gegebenenfalls mindestens einem Umsetzungsprodukt aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül oder anstelle des Umsetzungsproduktes einer äquivalenten Menge Acryl- und/oder Methacrylsäure, die dann während oder nach der Polymerisationsreaktion mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül umgesetzt wird,
 - m6) gegebenenfalls einem mit (m1), (m2), (m3), (m4), und (m5) copolymerisierbaren, von (m1), (m2), (m4) und (m5) verschiedenen, im wesentlichen säuregruppenfreien, ethylenisch ungesättigten Monomer oder einem Gemisch aus solchen Monomeren,

wobei (m1), (m2), (m3), (m4), (m5) und (m6) in Art und Menge so ausgewählt werden, daß das Polyacrylatharz (b11) die gewünschte OH-Zahl, Säurezahl und

19

Zur Herstellung der Acrylatcopolymerisate (all1) kann als Monomer (m1) jeder mit (m2), (m3), (m4), (m5) und (m6) copolymerisierbare (Meth)Acrylsäurealkyloder -cycloalkylester mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, insbesondere Methyl-, Ethyl-, Propyl-, n-Butyl-, sec.-Butyl-, tert.-Butyl-, Hexyl-, Ethylhexyl-, 5 Stearyl- und Laurylacrylat oder -methacrylat; cycloaliphatische (Meth)acrylsäureester, insbesondere Cyclohexyl-, Isobornyl-, Dicyclopentadienyl-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-methanoloder tert.-Butylcyclohexyl(meth)acrylat: (Meth)Acrylsäureoxaalkylester oder oxacycloalkylester Ethyltriglykol(meth)acrylat wie und Methoxyoligoglykol(meth)acrylat mit einem Molekulargewicht Mn von 10 vorzugsweise 550; oder andere ethoxylierte und/oder propoxylierte hydroxylgruppenfreie (Meth)acrylsäurederivate; verwendet werden. Diese können in untergeordneten Mengen höherfunktionelle (Meth)Acrylsäurealkyl- oder cycloalkylester wie Ethylengylkol-, Propylenglykol-, Diethylenglykol-, 15 Dipropylenglykol-, Butylenglykol-, Pentan-1,5-diol-, Hexan-1,6-diol-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-dimethanol- oder Cyclohexan-1,2-, -1,3- oder -1,4-diol-di(meth)acrylat; Trimethylolpropan-di- oder -tri(meth)acrylat; oder Pentaerythrit-di-, -tri- oder -tetra(meth)acrylat enthalten. Im Rahmen der sind hierbei unter untergeordneten Mengen an vorliegenden Erfindung 20 höherfunktionellen Monomeren solche Mengen zu verstehen, welche nicht zur Vernetzung oder Gelierung der Polyacrylatharze führen.

Als Komponente (m2) können mit (m1), (m2), (m3), (m4), (m5) und (m6) copolymerisierbare und von (m5) verschiedene, ethylenisch ungesättigte Monomere, die mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül tragen und im wesentlichen säuregruppenfrei sind, wie Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure oder einer anderen alpha,beta-ethylenisch ungesättigten Carbonsäure, welche sich von einem Alkylenglykol ableiten, der mit der Säure verestert ist, oder durch Umsetzung der Säure mit einem Alkylenoxid erhältlich sind, insbesondere Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure, in denen

25

die Hydroxyalkylgruppe bis zu 20 Kohlenstoffatome enthält, wie 2-Hydroxyethyl-, 2-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxybutyl-, 4-Hydroxybutylacrylat, -methacrylat, -ethacrylat, -crotonat, -maleinat, -fumarat oder -itaconat; 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-dimethanoloder Methylpropandiolmonoacrylat, -monomethacrylat, -monoethacrylat, monocrotonat, -monomaleinat, -monofumarat oder -monoitaconat; oder Umsetzungsprodukte aus cyclischen Estern, wie z.B. epsilon-Caprolacton und diesen Hydroxyalkylestern; oder olefinisch ungesättigte Alkohole wie Allylalkohol oder Polyole wie Trimethylolpropanmono- oder diallylether oder Pentaerythritmono-, -dioder -triallylether; verwendet werden. Hinsichtlich dieser höherfunktionellen Monomeren (m2) gilt das für die höherfunktionellen Monomeren (a1) Gesagte sinngemäß. Der Anteil an Trimethylolpropanmonoallylether beträgt üblicherweise 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des Polyacrylatharzes eingesetzten Monomeren (m1) bis (m6). Daneben ist es aber auch möglich, 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des Polyacrylatharzes eingesetzten Monomeren, Trimethylolpropanmonoallylether zum fertigen Polyacrylatharz zuzusetzen. Die olefinisch ungesättigten Polyole, wie insbesondere Trimethylolpropanmonoallylether, können als alleinige hydroxylgruppenhaltige Monomere, insbesondere aber anteilsmäßig in Kombination mit anderen der genannten hydroxylgruppenhaltigen Monomeren, eingesetzt werden.

10

15

20

25

Als Komponente (m3) kann jedes mindestens eine Säuregruppe, vorzugsweise eine Carboxylgruppe, pro Molekül tragende, mit (m1), (m2), (m4), (m5) und (m6) copolymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Monomer oder ein Gemisch aus solchen Monomeren verwendet werden. Als Komponente (m3) werden besonders bevorzugt Acrylsäure und/oder Methacrylsäure eingesetzt. Es können aber auch

verwendet werden. Beispiele für solche Säuren sind Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure. Weiterhin können ethylenisch

21

ungesättigte Sulfon- oder Phosphonsäuren, bzw. deren Teilester, als Komponente (m3) verwendet werden. Als Komponente (m3) kommen desweiteren Maleinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester, Bernsteinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester und Phthalsäuremono(meth)acryloyloxyethylester in Betracht.

5

10

20

25

30

Als Komponente (m4) werden ein oder mehrere Vinylester von in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis 18 C-Atomen im Molekül eingesetzt. Die verzweigten Monocarbonsäuren können erhalten werden durch Umsetzung von Ameisensäure oder Kohlenmonoxid und Wasser mit Olefinen in Anwesenheit eines flüssigen, stark sauren Katalysators; die Olefine können Crack-Produkte von paraffinischen Kohlenwasserstoffen, wie Mineralölfraktionen, sein und können sowohl verzweigte wie geradkettige acyclische und/oder cycloaliphatische Olefine enthalten. Bei der Umsetzung solcher Olefine mit Ameisensäure bzw. mit Kohlenmonoxid und Wasser entsteht ein Gemisch aus Carbonsäuren, bei denen die Carboxylgruppen vorwiegend an einem quaternären Kohlenstoffatom sitzen. Andere olefinische Ausgangsstoffe sind z.B. Propylentrimer, Propylentetramer und Diisobutylen. Die Vinylester können aber auch auf an sich bekannte Weise aus den Säuren hergestellt werden, z.B. indem man die Säure mit Acetylen reagieren läßt. Besonders bevorzugt werden - wegen der guten Verfügbarkeit - Vinylester von gesättigten aliphatischen Monocarbonsäuren mit 9 bis 11 C-Atomen, die am alpha-C-Atom verzweigt sind, eingesetzt.

Als Komponente (m5) wird das Umsetzungsprodukt aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül eingesetzt. Glycidylester stark verzweigter Monocarbonsäuren sind unter dem Handelsnamen "Cardura" erhältlich. Die Umsetzung der Acryl- oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer Carbonsäure mit einem tertiären alpha-Kohlenstoffatom kann vorher, während oder nach der Polymerisationsreaktion erfolgen. Bevorzugt wird als Komponente (m5) das Umsetzungsprodukt von Acryl- und/oder Methacrylsäure

mit dem Glycidylester der Versaticsäure eingesetzt. Dieser Glycidylester ist unter dem Namen "Cardura E10" im Handel erhältlich.

- Als Monomere (m6) können alle mit (m1), (m2), (m3), (m4) und (m5) copolymerisierbaren, von (m1), (m2), (m3) und (m4) verschiedenen, im wesentlichen säuregruppenfreien ethylenisch ungesättigten Monomere oder Gemische aus solchen Monomeren verwendet werden. Als Monomere (m6) kommmen
- Olefine wie Ethylen, Propylen, But-1-en, Pent-1-en, Hex-1-en,
 Cyclohexen, Cyclopenten, Norbonen, Butadien, Isopren, Cylopentadien
 und/oder Dicyclopentadien;
- (Meth)Acrylsäureamide wie (Meth)Acrylsäureamid, N-Methyl -, N,N-Dimethyl-, N-Ethyl-, N,N-Diethyl-, N-Propyl-, N,N-Dipropyl, N-Butyl-, N,N-Dibutyl-, N-Cyclohexyl- und/oder N,N-Cyclohexyl-methyl-(meth)acrylsäureamid;
 - Epoxidgruppen enthaltende Monomere wie der Glycidylester der Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und/oder Itaconsäure;
 - vinylaromatische Kohlenwasserstoffe, wie Styrol, alpha-Alkylstyrole, insbesondere alpha-Methylstyrol, und/oder Vinyltoluol;
- 25 Nitrile wie Acrylnitril und/oder Methacrylnitril;

20

30

Vinylverbindungen wie Vinylchlorid, Vinylfluorid, Vinylidendifluorid; N-Vinylpyrrolidon; Vinylether wie Ethylvinylether.

23

Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylpivalat und/oder der Vinylester der 2-Methyl-2-ethylheptansäure; und/oder

Polysiloxanmakromonomere, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht Mn von 1.000 bis 40.000, bevorzugt von 2.000 bis 20.000, besonders bevorzugt 2.500 bis 10.000 und insbesondere 3.000 bis 7.000 und im Mittel 0,5 bis 2,5, bevorzugt 0,5 bis 1,5, ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen pro Molekül aufweisen, wie sie in der DE-A-38 07 571 auf den Seiten 5 bis 7, der DE-A 37 06 095 in den Spalten 3 bis 7, der EP-B-0 358 153 auf den Seiten 3 bis 6, in der US-A 4,754,014 in den Spalten 5 bis 9, in der DE-A 44 21 823 oder in der der internationalen Patentanmeldung WO 92/22615 auf Seite 12, Zeile 18, bis Seite 18, Zeile 10, beschrieben sind, oder Acryloxysilan-enthaltende Vinylmonomere, herstellbar sind durch Umsetzung hydroxyfunktioneller Silane mit Epichlorhydrin und anschließender Umsetzung des Reaktionsproduktes mit Methacrylsäure und/oder Hydroxyalkylestern der (Meth)acrylsäure;

in Betracht.

20 Vorzugsweise werden vinylaromatische Kohlenwasserstoffe (m6) eingesetzt.

Die Art und Menge der Monomeren (m1) bis (m6) wird so ausgewählt, daß das feinteilige, feste Acrylatcopolymerisat (a111) die gewünschte OH-Zahl, Säurezahl und Glasübergangstemperatur aufweist.

Methodisch gesehen weist die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Acrylatcopolymerisaten (a111) keine Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten Verfahren der Copolymerisation in Masse, Lösung

oder Emulsion oder durch Suspensions- oder Fällungspolymerisation.

25

5

10

24

Für die Herstellung der erfindungsgemäß bevorzugt verwendeten Acrylatcopolymerisate (a111) werden vorteilhafterweise Polymerisationsinitiatoren eingesetzt.

Beispiele geeigneter Polymerisationsinitiatoren sind freie Radikale bildende Initiatoren, wie z.B. tert.-Butylperoxyethylhexanoat, Benzoylperoxid, Di-tert.-Amylperoxid, Azobisisobutyronitril und tert.-Butylperbenzoat genannt. Die Initiatoren werden bevorzugt in einer Menge von 1 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt von 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, eingesetzt.

Die Polymerisation wird zweckmäßigerweise bei einer Temperatur von 80 bis 200°C, vorzugsweise 110 bis 180°C, durchgeführt.

- Bevorzugt wird das Acrylatcopolymerisat (a111) nach einem Zweistufenverfahren hergestellt, da so die resultierenden erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffel eine bessere Verarbeitbarkeit aufweisen. Bevorzugt werden daher Acrylatcopolymerisate (b11) eingesetzt, die erhältlich sind, indem
- 20 1. ein Gemisch aus den Monomeren (m1), (m2), (m4), (m5) und (m6) oder ein Gemisch aus Teilen der Monomeren (m1), (m2), (m4), (m5) und (m6) in einem organischen Lösemittel polymerisiert wird,
- nachdem mindestens 60 Gew.-% des aus den Monomeren (m1), (m2),
 (m4), (m5) und gegebenenfalls (m6) bestehenden Gemisches zugegeben worden sind, (m3) und der gegebenenfalls vorhandene Rest der Monomeren (m1), (m2), (m4), (m5) und (m6) zugegeben werden und weiter polymerisiert wird und

25

- 3. nach Beendigung der Polymerisation das erhaltene Polyacrylatharz gegebenenfalls zumindest teilweise neutralisiert wird, d.h. die Säuregruppen in die entsprechende Säureaniongruppen überführt werden.
- Daneben ist es aber auch möglich, die Monomeren (m4) und/oder (m5) zusammen mit zumindest einem Teil des Lösemittels vorzulegen und die restlichen Monomeren zuzudosieren. Außerdem können auch die Monomeren (m4) und/oder (m5) nur teilweise zusammen mit zumindest einem Teil des Lösemittels in die Vorlage gegeben werden und der Rest dieser Monomeren kann, wie oben beschrieben, zugegeben werden. Bevorzugt werden beispielsweise mindestens 20 Gew.-% des Lösemittels und ca. 10 Gew.-% der Monomeren (m4) und (m5) sowie gegebenenfalls Teilen der Monomeren (m1) und (m6) vorgelegt.

15

20

25

30

Bevorzugt ist außerdem die Herstellung der Acrylatcopolymerisate (a111) durch ein Zweistufenverfahren, bei dem die erste Stufe 1 bis 8 Stunden, vorzugsweise 1,5 bis 4 Stunden, dauert und die Zugabe der Mischung aus (m3) und dem gegebenenfalls vorhandenen Rest der Monomeren (m1), (m2), (m4), (m5) und (m6) innerhalb von 20 bis 120 Minuten, vorzugsweise innerhalb von 30 bis 90 Minuten, erfolgt. Nach Beendigung der Zugabe der Mischung aus (m3) und dem gegebenenfalls vorhandenen Rest der Monomeren (m1), (m2), (m4), (m5) und (m6) wird so lange weiterpolymerisiert, bis alle eingesetzten Monomeren im wesentlichen vollständig umgesetzt worden sind. Hierbei kann sich die zweite Stufe unmittelbar der ersten anschließen. Indes kann mit der zweiten Stufe erst nach einer gewissen Zeit, beispeilsweise nach 10 min bis 10 Stunden, begonnen werden.

Die Menge und Zugabegeschwindigkeit des Initiators wird so gewählt, daß ein Polyacrylatharz (a111) mit dem gewünschten zahlenmittleren Molekulargewicht Mn resultiert. Es ist bevorzugt, daß mit dem Initiatorzulauf einige Zeit, im allgemeinen ca. 15 Minuten, vor dem Zulauf der Monomeren begonnen wird. Ferner ist ein Verfahren bevorzugt, bei dem die Initiatorzugabe zum gleichen

26

Zeitpunkt wie die Zugabe der Monomeren begonnen und etwa eine halbe Stunde nachdem die Zugabe der Monomeren beendet worden ist, beendet wird. Der Initiator wird vorzugsweise in konstanter Menge pro Zeiteinheit zugegeben. Nach Beendigung der Initiatorzugabe wird das Reaktionsgemisch noch so lange (in der Regel 1,5 Stunden) auf Polymerisationstemperatur gehalten, bis alle eingesetzten Monomere im wesentlichen vollständig umgesetzt worden sind. "Im wesentlichen vollständig umgesetzt" soll bedeuten, daß vorzugsweise 100 Gew.-% der eingesetzten Monomere umgesetzt worden sind, daß es aber auch möglich ist, daß ein geringer Restmonomerengehalt von höchstens bis zu etwa 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Reaktionsmischung, unumgesetzt zurückbleiben kann.

Bevorzugt werden die Monomeren zur Herstellung der Acrylatcopolymerisate (a111) bei einem nicht allzu hohen Polymerisationsfestkörper, bevorzugt bei einem Polymerisationsfestkörper von 80 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Comonomeren, polymerisiert und anschließend die Lösemittel teilweise destillativ entfernt, so daß die entstehenden Acrylatcopolymerisatlösungen (a111) einen Festkörpergehalt von bevorzugt 100 bis 60 Gew.-% aufweisen.

verwendenden erfindungsgemäß zu Bei der Herstellung der 20 Acrylatcopolymerisate (all1), werden die auf dem Kunststoffgebiet üblichen und diskontinuierlichen kontinuierlichen oder der bekannten Methoden Copolymerisation unter Normaldruck oder Überdruck in Rührkesseln, Autoklaven, Rohrreaktoren oder Taylorreaktoren angewandt.

25

10

15

Beispiele geeigneter (Co)Polymerisationsverfahren für die Herstellung der Acrylatcopolymerisate (a111) werden in den Patentschriften DE-A-197 09 465, DE-C-197 09 476 DE-A-28 48 906 DE-A-195 24 182 EP-A-0 554 783 WO

27

Vorteilhaft sind Taylorreaktoren, insbesondere für die Copolymerisation in Masse, Lösung oder Emulsion.

Taylorreaktoren, die der Umwandlung von Stoffen unter den Bedingungen der Taylorströmung dienen, sind bekannt. Sie bestehen in wesentlichen aus zwei koaxialen konzentrisch angeordneten Zylindern, von denen der äußere feststehend ist und der innere rotiert. Als Reaktionsraum dient das Volumen, das durch den Spalt der Zylinder gebildet wird. Mit zunehmender Winkelgeschwindigkeit ω_i des Innenzylinders treten einer Reihe unterschiedlicher Strömungsformen auf, die durch eine dimensionslose Kennzahl, die sogenannte Taylor-Zahl Ta, charakterisiert sind. Die Taylor-Zahl ist zusätzlich zur Winkelgeschwindigkeit des Rührers auch noch abhängig von der kinematischen Viskosität ν des Fluids im Spalt und von den geometrischen Parametern, dem äußeren Radius des Innenzylinders r_i , dem inneren Radius des Außenzylinders r_a und der Spaltbreite d, der Differenz beider Radien, gemäß der folgenden Formel:

Ta =
$$\omega_i r_i d v^{-1} (d/r_i)^{1/2}$$
 (I)
mit d = $r_a - r_i$.

10

15

Bei niedriger Winkelgeschwindigkeit bildet sich die laminare Couette-Strömung, eine einfache Scherströmung, aus. Wird die Rotationsgeschwindigkeit des Innenzylinders weiter erhöht, treten oberhalb eines kritischen Werts abwechselnd entgegengesetzt rotierende (kontrarotierende) Wirbel mit Achsen längs der Umfangsrichtung auf. Diese sogenannten Taylor-Wirbel sind rotationssymmetrisch und haben einen Durchmesser, der annähernd so groß ist wie die Spaltbreite. Zwei benachbarte Wirbel bilden ein Wirbelpaar oder eine Wirbelzelle.

Dieses Verhalten beruht darauf, daß bei der Rotation des Innenzylinders mit 30 ruhendem Außenzylinder die Fluidpartikel nahe des Innenzylinders einer stärkeren Zentrifugalkraft ausgesetzt sind als diejenigen, die weiter vom inneren

28

Zylinder entfernt sind. Dieser Unterschied der wirkenden Zentrifugalkräfte drängt die Fluidpartikel vom Innen- zum Außenzylinder. Der Zentrifugalkraft wirkt die Viskositätskraft entgegen, da bei der Bewegung der Fluidpartikel die Reibung überwunden werden muß. Nimmt die Rotationsgeschwindigkeit zu, dann nimmt auch die Zentrifugalkraft zu. Die Taylor-Wirbel entstehen, wenn die Zentrifugalkraft größer als die stabilisierende Viskositätskraft wird.

Bei der Taylor-Strömung mit einem geringen axialen Strom wandert jedes Wirbelpaar durch den Spalt, wobei nur ein geringer Stoffaustausch zwischen benachbarten Wirbelpaaren auftritt. Die Vermischung innerhalb solcher Wirbelpaare ist sehr hoch, wogegen die axiale Vermischung über die Paargrenzen hinaus nur sehr gering ist. Ein Wirbelpaar kann daher als gut durchmischter Rührkessel betrachtet werden. Das Strömungsystem verhält sich somit wie ein ideales Strömungsrohr, indem die Wirbelpaare mit konstanter Verweilzeit wie ideale Rührkessel durch den Spalt wandern.

Erfindungsgemäß von Vorteil sind hierbei Taylorreaktoren mit einer äußeren Reaktorwand und einem hierin befindlichen konzentrisch oder exzentrisch angeordneten Rotor, einem Reaktorboden und einem Reaktordeckel, welche zusammen das ringspaltförmige Reaktorvolumen definieren, mindestens einer Vorrichtung zur Zudosierung von Edukten sowie einer Vorrichtung für den Produktablauf, wobei die Reaktorwand und/oder der Rotor geometrisch derart gestaltet ist oder sind, daß auf im wesentlichen der gesamten Reaktorlänge im Reaktorvolumen die Bedingungen für die Taylorströmung erfüllt sind, d.h., daß sich der Ringspalt in Durchflußrichtung verbreitert.

Beispiele geeigneter Polyesterharze (a112) sind aus den Patentschriften DE-A-29 26-584 DE A-38-32-142 oder EP-A-0-301-300 bekannt. Sie sind erhältlich durch

10

15

20

29

- sulfonierten Polycarbonsäuren oder deren **p1**) gegebenenfalls veresterungsfähigen Derivaten, gegebenenfalls zusammen mit Monocarbonsäuren,
- Polyolen, gegebenenfalls zusammen mit Monoolen, 5 p2)

15

20

25

- gegebenenfalls weiteren modifizierenden Komponenten und p3)
- p4) gegebenenfalls einer mit dem Reaktionsprodukt aus (p1), (p2) und gegebenenfalls (p3) reaktionsfähigen Komponente. 10

Als Beispiele für Polycarbonsäuren, die als Komponente (p1) eingesetzt werden können, seien aromatische, aliphatische und cycloaliphatische Polycarbonsäuren genannt. Bevorzugt werden als Komponente (p1) werden aromatische und/oder aliphatische Polycarbonsäuren eingesetzt.

Beispiele für geeignete Polycarbonsäuren sind Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure-, Isophthalsäureoder Terephthalsäuremonosulfonat, Halogenphthalsäuren, wie Tetrachlor- bzw. Tetrabromphthalsäure, Adipinsäure, Glutarsäure, Acelainsäure, Sebacinsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Trimellithsäure, Pyromellithsäure, Tetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, 1,2-Cyclohexandicarbonsäure, 4-1,3-Cyclohexandicarbonsäure, 1.4-Cyclohexandicarbonsäure, Methylhexahydrophthalsäure, Endomethylentetrahydrophthalsäure, clodecan-Dicarbonsäure, Endoethylenhexahydrophthalsäure, Cyclohexantetracarbonsäure oder Cyclobutantetracarbonsäure. Die cycloaliphtatischen Polycarbonsäuren können sowohl in ihrer cis- als auch in ihrer trans-Form sowie als Gemisch beider Formen eingesetzt werden. Geeignet sind auch die veresterungsfähigen Derivate der obengenannten Polycarbonsäuren, wie z.B. deren 30 ein- oder mehrwertige Ester mit aliphatischen Alkoholen mit 1 bis 4-C-Atomen

30

oder Hydroxyalkoholen mit 1 bis 4 C-Atomen. Außerdem können auch die Anhydride der obengenannten Säuren eingesetzt werden, sofern sie existieren.

Gegebenenfalls können zusammen mit den Polycarbonsäuren auch Monocarbonsäuren eingesetzt werden, wie beispielsweise Benzoesäure, tert.-Butylbenzoesäure, Laurinsäure, Isononansäure und Fettsäuren natürlich vorkommender Öle. Bevorzugt wird als Monocarbonsäure Isononansäure eingesetzt.

Geeignete Alkoholkomponenten (p2) zur Herstellung des Polyesters (A2) sind 10 mehrwertige Alkohole, wie Ethylenglykol, Propandiole, Butandiole, Hexandiole, Neopentylglykol, Diethylenglykol, Hydroxypivalinsäureneopentylester, Trimethylpentandiol, Cyclohexandimethanol, Cyclohexandiol, Ethylbutylpropandiol, Ditrimethylolpropan, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Trishydroxiethylisocyanat, Dipentaerythrit, Glycerin, Pentaerythrit, 15 Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, gegebenenfalls zusammen mit einwertigen Alkoholen, wie beispielsweise Butanol, Octanol, Laurylalkohol, Cyclohexanol, tert.-Butylcyclohexanol, ethoxylierten bzw. propoxylierten Phenolen.

20

25

Als Komponente (p3) zur Herstellung der Polyester (a112) geeignet sind insbesondere Verbindungen, die eine gegenüber den funktionellen Gruppen des Polyesters reaktive Gruppe aufweisen, ausgenommen die als Komponente (p4) genannten Verbindungen. Als modifizierende Komponente (p3) werden bevorzugt Polyisocyanate und/oder Diepoxydverbindungen, gegebenenfalls auch Monoisocyanate und/oder Monoepoxydverbindungen verwendet. Geeignete Komponenten (p3) sind beispielsweise in der DE-A-40 24 204 auf Seite 4, Zeilen 4 bis 9, beschrieben.

Als Komponente (p4) zur Herstellung der Polyesterharze (a112) geeignet sind Verbindungen, die außer einer gegenüber den funktionellen Gruppen des

31

Polyesters (b12) reaktiven Gruppe noch eine tertiäre Aminogruppe aufweisen, beispielsweise Monoisocyanate mit mindestens einer tertiären Aminogruppe oder Mercaptoverbindungen mit mindestens einer tertiären Aminogruppe. Wegen Einzelheiten wird auf die DE-A-40 24 204, Seite 4, Zeilen 10 bis 49, verwiesen.

5

10

20

25

30

Die Herstellung der Polyesterharze (a112) erfolgt nach den bekannten Methoden der Veresterung, wie dies beispielsweise in der DE-A-40 24 204, Seite 4, Zeilen 50 bis 65, beschrieben ist. Die Umsetzung erfolgt dabei üblicherweise bei Temperaturen zwischen 180 und 280°C, gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Veresterungskatalysators, wie z.B. Lithiumoctoat, Dibutylzinnoxid, Dibutylzinndilaurat oder para-Toluolsulfonsäure.

Üblicherweise wird die Herstellung der Polyesterharze (a112) in Gegenwart geringer Mengen eines geeigneten Lösemittels als Schleppmittel durchgeführt. Als Schleppmittel werden z. B. aromatische Kohlenwasserstoffe, wie insbesondere Xylol und (cyclo)aliphatische Kohlenwasserstoffe, z. B. Cyclohexan oder Methylcyclohexan, eingesetzt.

Besonders bevorzugt werden Polyesterharze (al12) eingesetzt, die nach einem zweistufigen Verfahren hergestellt worden sind, indem zunächst ein hydroxylgruppenhaltiger Polyester mit einer OH-Zahl von 100 bis 300 mgKOH/g, einer Säurezahl von weniger als 10 mgKOH/g und einem zahlenmittleren Molekulargewicht Mn von 500 bis 2000 Dalton hergestellt wird, der dann in einer zweiten Stufe mit Carbonsäureanhydriden zu dem gewünschten Polyesterharz (a112) umgesetzt wird. Die Menge an Carbonsäureanhydriden wird dabei so gewählt, daß der erhaltene Polyesterharz (a112) die gewünschte Säurezahl aufweist. Für diese Umsetzung sind alle üblicherweise eingesetzten wie z.B. Hexahydrophthalsäureanhydrid, Säureanhydride, Pyromellithsäureanhydrid, Trimellithsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Camphersäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid

32

und Gemische dieser und/oder anderer Anhydride und insbesondere Anhyride aromatischer Polycarbonsäuren, wie Trimellithsäureanhydrid, geeignet.

Es ist gegebenenfalls möglich, daß das Acrylatcopolymerisat (a111) zumindest teilweise in Gegenwart des Polyesterharzes (al 12) hergestellt worden ist. Vorteilhafterweise werden in diesem Fall mindestens 20 Gew.-% und besonders vorteilhafterweise 40 bis 80 Gew.-% des Acrylatcopolymerisats (al11) in (a112)hergestellt. Polyesterharzes des Gegenwart Die gegebenenfalls restlich vorhandene Menge des Acrylatcopolymerisats (al11) wird dem Modul (I) anschließend zugegeben. Dabei ist es möglich, daß dieses 10 bereits polymerisierte Harz die gleiche Monomerzusammensetzung aufweist wie das in Gegenwart des Polyesterharzes (al12) aufgebaute Acrylatcopolymerisat (a111). Es kann aber auch ein hydroxylgruppenhaltiges Acrylatcopolymerisat (a111) mit einer unterschiedlichen Monomerzusammensetzung zugefügt werden. Außerdem ist es möglich, eine Mischung verschiedener Acrylatcopolymerisat 15 (a111) und/oder Polyesterharze (a112) zuzufügen, wobei gegebenenfalls ein Harz die gleiche Monomerzusammensetzung aufweist wie das in Gegenwart des Acrylatcpolymerisat (a111).Polyesterharzes (a112) aufgebaute

Geeignete säuregruppenhaltige sowie ggf. hydroxylgruppenhaltige erfindungsgemäß zu verwendende Polyurethanharze (a113) werden beispielsweise in den folgenden Schriften beschriebenen: EP-A-0 089 497, EP-A-0 158 099, EP-A-0 195 931, EP-A-0 354 261, EP-A-0 422 357, EP-A-0 424 705, EP-A-0 355 433, DE-A-35 45 618, DE-A-38 13 866. DE-A-32 10 051, DE-A-26 24 442, DE-A-37 39 332, DE-A-36 28 124, DE-A-29 26 584, DE-A-33 21 180, DE-A-38 13 866, DE-A-40 05 961, US-A-4,719,132, US-A-4,558,090 und US-A-4,489,135.

von isocyanatgruppenhaltigen Präpolymeren mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Verbindungen herstellbar sind.

33

Die Herstellung von isocyanatgruppenhaltigen Präpolymeren kann durch Reaktion von Polyolen mit einer Hydroxylzahl von 10 bis 1800, bevorzugt 50 bis 1200 mg KOH/g, mit überschüssigen Polyisocyanaten bei Temperaturen von bis zu 150°C, bevorzugt 50 bis 130°C, in organischen Lösemitteln, die nicht mit Isocyanaten reagieren können, erfolgen. Das Äquivalentverhältnis von NCO- zu OH-Gruppen liegt zwischen 2,0:1,0 und > 1,0:1,0, bevorzugt zwischen 1,4:1 und 1,1:1.

Die zur Herstellung des Präpolymeren eingesetzten Polyole können niedermolekular und/oder hochmolekular sein und reaktionsträge anionische bzw. zur Anionenbildung befähigte Gruppen enthalten. Es können auch niedermolekulare Polyole mit einem Molekulargewicht von 60 bis zu 400 Dalton, zur Herstellung der isocyanatgruppenhaltigen Präpolymere mitverwendet werden.

Es werden dabei Mengen von bis zu 30 Gew.-% der gesamten Polyol-Bestandteile, bevorzugt etwa 2 bis 20 Gew.-%, eingesetzt.

Um ein NCO-Präpolymeres hoher Flexibilität zu erhalten, sollte ein hoher Anteil eines überwiegend linearen Polyols mit einer bevorzugten OH-Zahl von 30 bis 150 mg KOH/g zugesetzt werden. Bis zu 97 Gew.-% des gesamten Polyols können aus gesättigten und ungesättigten Polyestern und/oder Polyethern mit einer zahlenmittleren Molerkulargewicht Mn von 400 bis 5000 Dalton bestehen. Die ausgewählten Polyetherdiole sollen keine übermäßigen Mengen an Ethergruppen einbringen, weil sonst die gebildeten Polymere in Wasser anquellen. Polyesterdiole werden durch Veresterung von organischen Dicarbonsäuren oder ihren Anhydriden mit organischen Diolen hergestellt oder leiten sich von einer Hydroxycarbonsäure oder einem Lacton ab. Um verzweigte Polyesterpolyole herzustellen, können in geringem Umfang Polyole oder Polycarbonsäuren mit einer höheren Wertigkeit eingesetzt werden.

20

Bevorzugt besteht die zur Herstellung der Polyurethanharze (a113) eingesetzte Alkoholkomponente zumindest zu einem gewissen Anteil aus

u₁) mindestens einem Diol der Formel 1

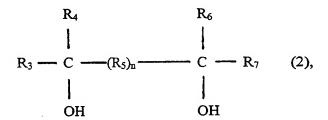
5

in der R₁ und R₂ jeweils einen gleichen oder verschiedenen Rest darstellen und für einen Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen, einen Arylrest oder einen cycloaliphatischen Rest stehen, mit der Maßgabe, daß R₁ und/oder R₂ nicht Methyl sein darf, und/oder

15 u₂) mindestens einem Diol der Formel 2

20

25



in der R₃, R₄, R₆ und R₇ jeweils gleiche oder verschiedene Reste darstellen und für einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen, einen Cycloalkylrest oder einen Arylrest stehen und R₅ einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen, einen Arylrest oder einen ungesättigten Alkylrest mit 1 bis 6

Asserted description of a contractor of a dor list

WO 00/68327

Als Diole (u₁) sind alle Propandiole der Formel 1 geeignet, bei denen entweder R₁ oder R₂ oder R₁ und R₂ nicht gleich Methyl ist, wie beispielsweise 2-Butyl-2-ethylpropandiol-1,3, 2-Butyl-2-methylpropandiol-1,3, 2-Phenyl-2-methylpropandiol-1,3, 2-Propyl-2-ethylpropandiol-1,3, 2-Di-tert.-butylpropandiol-1,3, 2-Butyl-2-propylpropandiol-1,3, 1-Dihydroxymethyl-bicyclo[2.2.1]heptan, 2,2-Diethylpro-pandiol-1,3,

Als Diole (u₂) der allgemeinen Formel 2 können beispielsweise 2,5-Dimethylhexandiol-2,5, 2,5-Diethylhexandiol-2,5, 2-Ethyl-5-methylhexandiol-2,5,
2,4-Dimethylpentandiol-2,4, 2,3-Dimethylbutandiol-2,3, 1,4-(2'-Hydroxypropyl)-benzol und 1,3-(2'-Hydroxypropyl)-benzol eingesetzt werden.

2,2-Dipropylpropandiol-1,3 oder 2-Cyclo-hexyl-2-methylpropandiol-1,3.

Bevorzugt werden als Diole (u₁) 2-Propyl-2-ethylpropandiol-1,3, 2,2Diethylpropandiol-1,3, 2-Butyl-2-ethylpropandiol-1,3 und 2-Phenyl-2-ethylpropandiol-1,3 und als Komponente (u₂) 2,3-Dimethyl-butandiol-2,3 sowie 2,5Dimethylhexandiol-2,5 eingesetzt. Besonders bevorzugt werden als Komponente
(a₁) 2-Butyl-2-ethyl-propandiol-1,3 sowie 2-Phenyl-2-ethylpropandiol-1,3 und als
Komponente (u₂) 2,5-Dimethylhexandiol-2,5 eingesetzt.

20

Die Diole (u₁) und/oder (u₂) werden üblicherweise in einer Menge von 0,5 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 7 Gew.-% eingesetzt, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung der Polyurethanharze (a113) eingesetzten Aufbaukomponenten.

25

30

Als typische multifunktionelle Isocyanate zur Herstellung der Polyurethanharze (a113) werden aliphatische, cycloaliphatische und/oder aromatische Polyisocyanate mit mindestens zwei Isocyanatgruppen pro Molekül verwendet. Bevorzugt werden die Isomeren oder Isomerengemische von organischen Diisocyanaten. Aufgrund ihrer guten Beständigkeit gegenüber ultraviolettem

Licht ergeben (cyclo)aliphatische Diisocyanate Produkte mit geringer Vergilbungsneigung. Die zur Bildung des Präpolymeren gebrauchte Polyisocyanat-Komponente kann auch einen Anteil höherwertiger Polyisocyanate enthalten, vorausgesetzt dadurch wird keine Gelbildung verursacht. Als Triisocyanate haben sich Produkte bewährt, die durch Trimerisation oder Oligomerisation von Diisocyanaten oder durch Reaktion von Diisocyanaten mit polyfunktionellen OH- oder NH-Gruppen enthaltenden Verbindungen entstehen. Die mittlere Funktionalität kann gegebenenfalls durch Zusatz von Monoisocyanaten gesenkt werden.

10

Als Beispiele für einsetzbare Polyisocyanate werden Phenylendiisocyanat, Toluylendiisocyanat, Xylylendiisocyanat, Bisphenylendiisocyanat, Naphtylendiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Cyclobutandiisocyanat Cyclopentylendiisocyanat, Cyclohexylendiisocyanat, Methylcyclohexylendiisocyanat, Dicyclohexylmethandiisocyanat, Ethylendiisocyanat, Trimethylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat, Pentamethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Propylendiisocyanat, Ethylethylendiisocyanat und Trimethylhexandiisocyanat genannt.

Zur Herstellung festkörperreicher Polyurethanharzlösungen (b13) werden insbesondere Diisocyanate der allgemeinen Formel 3

$$R_1$$
 R_1 | R_1 | R_2 |

eingesetzt, wobei X für einen zweiwertigen, aromatischen Kohlenwasserstoffrest, vorzugsweise für einen ggf. Halogen-, Methyl- oder Methoxy-substituierten Naphthylen-, Diphenylen- oder 1,2-, 1,3- oder 1,4-Phenylenrest, besonders bevorzugt für einen 1,3-Phenylenrest und R₁ und R₂ für einen Alkylrest mit 1 - 4

5 C-Atomen, bevorzugt für einen Methylrest, stehen. Diisocyanate der allgemeinen Formel 3 sind bekannt (ihre Herstellung wird beispielsweise in der EP-A-101 832, US-A-3,290,350, US-A-4,130,577 und der US-A-4,439,616 beschrieben) und zum Teil im Handel erhältlich (1,3-Bis-(2-isocyanatoprop-2-yl)-benzol wird beispielsweise von der American Cynamid Company unter dem Handelsnamen TMXDI (META)® verkauft).

Weiterhin bevorzugt als Polyisocyanatkomponente sind Diisocyanate der Formel 4:

$$\begin{array}{c|c}
H & NCO \\
C & R'-NCO
\end{array}$$
(4)

20 mit: R für einen zweiwertigen Alkyl- oder Aralkylrest mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen und

R' für einen zweiwertigen Alkyl- oder Aralkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen;

25 Insbesondere 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoprop-1-yl)cyclohexan.

30

Polyurethane sind im allgemeinen nicht mit Wasser verträglich, wenn nicht bei ihrer Synthese spezielle Bestandteile eingebaut und/oder besondere Herstellungsschritte vorgenommen werden. So können zur Herstellung der Polyurethanharze (al13) Verbindungen verwendet werden, die zwei mit Isocyanatgruppen reagierende H-aktive Gruppen und mindestens eine Gruppe enthalten, die die

Wasserdispergierbarkeit gewährleistet. Geeignete Gruppen dieser Art sind die vorstehend beschriebenen nichtionischen Gruppen (iii) (z. B. Polyether), die vorstehend beschriebenen anionischen Gruppen (ii), Gemische dieser beiden Gruppen oder die vorstehend beschriebenen kationischen Gruppen (i).

5

10

20

25

30

So kann eine so große Säurezahl in das Polyurethanharz (al 13) eingebaut werden, daß das neutralisierte Produkt stabil in Wasser zu dispergieren ist. Hierzu dienen Verbindungen, die mindestens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppe und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe (ii) enthalten. Geeignete gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen sind insbesondere Hydroxylgruppen sowie primäre und/oder sekundäre Aminogruppen. Gruppen (ii), die zur Anionenbildung befähigt sind, sind Carboxyl-, Sulfonsäure- und/oder Phosphonsäuregruppen. Vorzugsweise werden Alkansäuren \mathbf{m} it Substituenten am alphha-ständigen Kohlenstoffatom eingesetzt. Der Substituent kann eine Hydroxylgruppe, eine Alkylgruppe oder eine Alkylolgruppe sein. Diese Polyole haben wenigstens eine, im allgemeinen 1 bis 3 Carboxylgruppen im Molekül. Sie haben zwei bis etwa 25, vorzugsweise 3 bis 10 Kohlenstoffatome. Das Carboxylgruppen (ii) enthaltene Polyol kann 3 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 50 Gew.-%, des gesamten Polyolbestandteiles im NCO-Präpolymeren ausmachen.

Die durch die Carboxylgruppenneutralisation in Salzform verfügbare Menge an ionisierbaren Carboxylgruppen (ii) beträgt im allgemeinen wenigstens 0,4 Gew.-%, vorzugsweise wenigstens 0,7 Gew.-%, bezogen auf den Feststoff. Die obere Grenze beträgt etwa 12 Gew.-%. Die Menge an Dihydroxyalkansäuren im unneutralisierten Präpolymer ergibt eine Säurezahl von wenigstens 5 mg KOH/g, vorzugsweise wenigstens 10 mg KOH/g. Bei sehr niedrigen Säurezahlen sind im allgemeinen weitere Maßnahmen zur Erzielung der Wasserdispergierbarkeit

bei 150 mg KOH/g, vorzugsweise bei 40 mg KOH/g, bezogen auf den Feststoff. Bevorzugt liegt die Säurezahl im Bereich von 20 bis 40 mg KOH/g.

Die Isocyanatgruppen des isocyanatgruppenhaltigen Präpolymers werden mit einem Modifizierungsmittel oder Kettenverlängerungsmittel umgesetzt. Das Modifizierungsmittel wird dabei vorzugsweise in einer solchen Menge daß zugegeben, es Kettenverlängerungen damit zu und zu Molekulargewichtserhöhungen kommt. Als Modifizierungsmittel werden vorzugsweise organische Verbindungen, die Hydroxyl- und/oder sekundäre und/oder primäre Aminogruppen enthalten, insbesondere di-, tri- und/oder höherfunktionelle Polyamine und/oder Polyole, eingesetzt. Als Beispiele für einsetzbare Polyamine werden Ethylendiamin, Trimethylendiamin, Tetramethylendiamin. Pentamethylendiamin, Hexamethylendiamin oder Diethylentriamin genannt. Als Beispiele für einsetzbare Polyole werden Trimethylolpropan, 1,3,4-Butantriol, Glycerin, Erythrit, Mesoerythrit, Arabit, Adonit usw. genannt. Bevorzugt wird Trimethylolpropan eingesetzt.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Polyurethanharze (a113) können mit ethylenisch ungesättigten Verbindungen gepfropft werden. Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender Polyurethanharze (a113), welche als Pfropfmischpolymerisate vorliegen, sind aus den Patentschriften EP-A-0 424 705, EP-A-0 521 928, EP-A-0 522 420, EP-A-0 522 419 oder EP-A-0 730 613 bekannt.

20

Zur Herstellung des Polyurethanharzes (a113) wird bevorzugt zunächst ein Isocyanatgruppen aufweisendes Präpolymer hergestellt, aus dem dann durch weitere Umsetzung, bevorzugt Kettenverlängerung, das gewünschte Polyurethanharz (a113) hergestellt wird. Die Umsetzung der Komponenten erfolgt dabei nach den gut bekannten Verfahren der organischen Chemie (vgl. z.B. Kunststoff-Handbuch, Band 7: Polyurethane, herausgegeben von Dr. Y. Oertel, Carl Hanser Verlag, München, Wien 1983). Beispiele für die Herstellung der

40

Präpolymeren sind in der DE-A-26 24 442 und der DE-A-32 10 051 beschrieben. Die Herstellung der Polyurethanharze (a113) kann nach den bekannten Verfahren erfolgen (z.B. Acetonverfahren) oder durch Pfropfmischpolymerisation, wie in den Patentschriften EP-A-0 424 705, EP-A-0 521 928, EP-A-0 522 420, EP-A-0 522 419 oder EP-A-0 730 613 beschrieben.

Die Umsetzung der Komponenten erfolgt bevorzugt in Den üblichen und bekannten organischen Lösemitteln. Die Menge an organischen Lösemitteln kann dabei in weiten Grenzen variieren und sollte zur Bildung einer Präpolymerlösung mit geeigneter Viskosität ausreichen. Im allgemeinen werden bis zu 70 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 50 Gew.-% und besonders bevorzugt weniger als 20 Gew.-% Lösemittel, bezogen auf den Festkörper, eingesetzt. So kann die Umsetzung beispielsweise ganz besonders bevorzugt bei einem Lösemittelgehalt von 10 - 15 Gew.-%, bezogen auf den Festkörper, durchgeführt werden.

15

20

5

10

Die Umsetzung der Komponenten kann gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, wie Organozinnverbindungen und/oder tertiären Aminen, erfolgen.

Zur Herstellung der Präpolymeren werden die Mengen der Komponenten so gewählt, daß das Äquivalentverhältnis von NCO- zu OH-Gruppen zwischen 2,0: 1,0 und > 1,0: 1,0, bevorzugt zwischen 1,4: 1 und 1,1: 1, liegt.

Das NCO-Präpolymer enthält wenigstens etwa 0,5 Gew.-% Isocyanatgruppen, vorzugsweise wenigstens 1 Gew.-% NCO, bezogen auf den Feststoff. Die obere Grenze liegt bei etwa 15 Gew.-%, vorzugsweise 10 Gew.-%, besonders bevorzugt bei 5 Gew.-% NCO.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden wasserlöslichen oder -dispergierbaren,

41

Wenn Sie im Gemisch verwendet werden sollen, ist darauf zu achten, daß keine Bindemittel (11), welche funktionelle Gruppen (i) enthalten, mit Bindemitteln (al1), welche funktionelle Gruppen (ii) enthalten, kombiniert werden, weil dies zur Bildung unlöslicher Polyelektrolytkomplexe führen kann.

5

10

15

30

Der weitere wesentliche Bestandteile der Basisfarbe (A1) ist mindestens ein lackübliches Pigment (a12). Dabei können sowohl die in wäßrigen
Beschichtungsmitteln üblichen Pigmente, die mit Wasser nicht reagieren bzw.
sich in Wasser nicht lösen, als auch die üblicherweise in konventionellen
Beschichtungsmitteln angewandten Pigmente eingesetzt werden. Die Pigmente
können aus anorganischen oder organischen Verbindungen bestehen und können
effekt- und/oder farbgebend sein. Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff
gewährleistet daher aufgrund dieser Vielzahl geeigneter Pigmente eine universelle
Einsatzbreite der Beschichtungsstoffe und ermöglicht die Realisierung einer
Vielzahl von Farbtönen und optischer Effekte.

Als Effektpigmente (a12) können Metallplättchenpigmente wie handelsübliche Aluminiumbronzen, gemäß DE-A-36 36 183 chromatierte Aluminiumbronzen, und handelsübliche Edelstahlbronzen sowie nicht metallische Effektpigmente, wie zum Beispiel Perlglanz- bzw. Interferenzpigmente, eingesetzt werden.

Beispiele für geeignete anorganische farbgebende Pigmente sind Titandioxid, Eisenoxide, Sicotransgelb und Ruß.

Beispiele für geeignete organische farbgebende Pigmente sind Indanthrenblau, Cromophthalrot, Irgazinorange und Heliogengrün.

Die Pigmente (a12) können gemeinsam mit geeigneten Füllstoffen (a12) verwendet werden. Es ist indes auch möglich anstelle von Pigmente (a12) geeignete Füllstoffe (a12) zu verwenden, sofern sie über die entsprechende Deckkraft verfügen. Beispiele für geeignete Füllstoffe sind Kreide,

20

25

Calciumsulfate, Bariumsulfat, Silikate wie Talk oder Kaolin, Kieselsäuren, Oxide wie Aluminiumhydroxid oder Magnesiumhydroxid, Nanopartikel oder organische Füllstoffe wie Textilfasern, Cellulosefasern, Polyethylenfasern oder Holzmehl.

Der weitere wesentliche Bestandteile der Basisfarbe (A1) ist mindestens ein organisches Lösemittel (a13), welches auch wassermischbar sein kann.

Beispiele geeigneter organischer Lösemittel (a13) sind Ester, Ketone wie Aceton oder Methylisobutylketon, Ketoester, Glykolether wie Ethylen-, Propylen- oder Butylenglykolether, Glykolester wie Ethylen-, Propylen- oder Butylenglykolester oder Glykoletherester wie Ethoxyethylpropionat oder Amide wie N-Methylpyrrolidon oder N,N-Dimethylacetamid.

Weitere Beispiele geeigneter organischer Lösemittel (a13) sind sogenannte Reaktiverdünner, welche an der Reaktion mit den nachstehend beschriebenen Vernetzungsmitteln (a14), (a25) und/oder (b3) teilnehmen können.

Beispiele geeigneter thermisch vernetzbarer Reaktiverdünner (a13) sind verzweigte, cyclische und/oder acyclische C₉-C₁₆-Alkane, die mit mindestens zwei Hydroxylgruppen funktionalisiert sind, vorzugsweise Dialkyloctandiole, insbesondere die stellungsisomeren Diethyloctandiole.

Weitere Beispiele geeigneter thermisch vernetzbarer Reaktiverdünner (a13) sind oligomere Polyole, welche aus oligomeren Zwischenprodukten, die durch Metathesereaktionen von acyclischen Monoolefinen und cyclischen Monoolefinen gewonnen werden, durch Hydroformylierung und anschließender Hydrierung erhältlich sind; Beispiele geeigneter cyclischer Monoolefine sind Cyclobuten, Cyclopenten. Cyclopenten, Cyclopenten, Norbonen oder 7-

Kohlenwasserstoffgemischen enthalten, die in der Erdölverarbeitung durch Cracken erhalten werden (C5-Schnitt); Beispiele geeigneter, erfindungsgemäß zu

43

verwendender oligomerer Polyole weisen eine Hydroxylzahl (OHZ) von 200 bis 450, ein zahlenmittleres Molekulargewicht Mn von 400 bis 1000 und ein massenmittleres Molekulargewicht Mw von 600 bis 1100 auf;

Weitere Beispiele geeigneter thermisch vernetzbarer Reaktiverdünner (a13) sind hyperverzweigte Verbindungen mit einer tetrafunktionellen Zentralgruppe, abgeleitet von Ditrimethylolpropan, Diglycerin, Ditrimethylolethan, Pentaerythrit, Tetrakis(2-hydroxyethyl)methan, Tetrakis(3-hydroxypropyl)methan oder 2,2-Bishydroxymethyl-butandiol-(1,4) (Homopentaerythrit). Die Herstellung dieser Reaktivverdünner kann nach den üblichen und bekannten Methoden der Herstellung hyperverzweigter und dendrimer Verbindungen erfolgen. Geeignete Synthesemethoden werden beispielsweise in den Patentschriften WO 93/17060 oder WO 96/12754 oder in dem Buch von G. R. Newkome, C. N. Moorefield und F. Vögtle, "Dendritic Molecules, Concepts, Syntheses, Perspectives", VCH, Weinheim, New York, 1996, beschrieben.

Weitere Beispiele geeigneter Reaktivverdünner (a13) sind Polycarbonatdiole, Polyesterpolyole, Poly(meth)acrylatdiole oder hydroxylgruppenhaltige Polyadditionsprodukte.

20

Beispiele geeigneter reaktiver Lösemittel (a13) sind Butylglykol, 2-Methoxypropanol, n-Butanol, Methoxybutanol, n-Propanol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmonopropylether, Ethylenglykolmonobutylether, Diethylenglykolmonomethylether, 25 Diethylenglykolmonoethyl-ether, Diethylenglykoldiethylether, Diethylenglykolmo-nobutylether, Trimethylolpropan, 2-Hydroxypropionsäureethylester oder 3-Methyl-3-methoxybutanol sowie Derivate auf Basis von Propylenglykol, z.B. Ethoxyethylpropionat, Isopropoxypropanol oder Methoxypropylacetat genannt.

44

Von den vorstehend genannten Lösemitteln und Reaktiverdünnern (a13) sind die wassermischbare erfindungsgemäß von Vorteil und werden deshalb bevorzugt verwendet.

Die Basisfarbe (A1) kann desweiteren Vernetzungsmittel (a14) enthalten; wesentlich ist, daß die Vernetzungsmittel (a14) die Lagerstabilität der Basisfarbe (A1), etwa durch vorzeitige Vernetzung, nicht nachteilig beeinflussen. Der Fachmann kann deshalb die geeigneten Kombinationen von Vernetzungsmitteln (a14) einerseits und Bindemitteln (a11) andererseits in einfacher Weise auswählen.

Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel (a14) sind blockierte Di- und/oder Polyisocyanate.

Beispiele geeigneter Di- und/oder Polyisocyanate für die Herstellung der 15 blockierten Derivate (a14) sind organische Polyisocyanate, insbesondere sogenannte Lackpolyisocyanate, mit aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch und/oder aromatisch gebundenen, freien Isocyanatgruppen. Bevorzugt werden Polyisocyanate mit 2 bis 5 Isocyanatgruppen pro Molekül und mit Viskositäten von 100 bis 10.000, vorzugsweise 100 bis 5000 und insbesondere 100 bis 2000 20 mPas (bei 23°C) eingesetzt. Gegebenenfalls können den Polyisocyanaten noch geringe Mengen organisches Lösemittel, bevorzugt 1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf reines Polyisocyanat, zugegeben werden, um so die Einarbeitbarkeit des Isocyanates zu verbessern und gegebenenfalls die Viskosität des Polyisocyanats auf einen Wert innerhalb der obengenannten Bereiche abzusenken. Als Zusatzmittel 25 geeignete Lösemittel die Polyisocyanate sind beispielsweise Ethoxyethylpropionat, Amylmethylketon oder Butylacetat. Außerdem können die Polyisocyanate in üblicher und bekannter Weise hydrophil oder hydrophob

45

Beispiele für geeignete Polyisocyanate sind beispielsweise in "Methoden der organischen Chemie", Houben-Weyl, Band 14/2, 4. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963, Seite 61 bis 70, und von W. Siefken, Liebigs Annalen der Chemie, Band 562, Seiten 75 bis 136, beschrieben. Beispielsweise geeignet sind die isocyanatgruppenhaltigen Polyurethanpräpolymere, die durch Reaktion von Polyolen mit einem Überschuß an Polyisocyanaten hergestellt werden können und die bevorzugt niederviskos sind.

Weitere Beispiele geeigneter Polyisocyanate sind Isocyanurat-, Biuret-, 10 Allophanat-, Iminooxadiazindon-, Urethan-, Harnstoff- und/oder Uretdiongruppen aufweisende Polyisocyanate. Urethangruppen aufweisende Polyisocyanate werden beispielsweise durch Umsetzung eines Teils der Isocyanatgruppen mit Polyolen. wie z.B. Trimethylolpropan und Glycerin, erhalten. Vorzugsweise werden aliphatische oder cycloaliphatische Polyisocyanate, insbesondere 15 Hexamethylendiisocyanat, dimerisiertes und trimerisiertes Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, 2-Isocyanatopropylcyclohexylisocyanat, Dicyclohexylmethan-2,4'-diisocyanat, Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat oder 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, Diisocyanate, abgeleitet von Dimerfettsäuren, wie sie unter der Handelsbezeichnung DDI 1410 von der Firma Henkel vertrieben werden, 1,8-20 Diisocyanato-4-isocyanatomethyl-oktan, 1,7-Diisocyanato-4-isocyanatomethylheptan oder 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatopropyl)cyclohexan oder Mischungen aus diesen Polyisocyanaten eingesetzt.

- Beispiele f
 ür geeignete Blockierungsmittel sind die aus der US-Patentschrift US-A-4,444,954 bekannten Blockierungsmittel wie
 - i) Phenole wie Phenol, Cresol, Xylenol, Nitrophenol, Chlorophenol, Ethylphenol, t-Butylphenol, Hydroxybenzoesäure, Ester dieser Säure oder 2,5- di-tert.-Butyl-4-hydroxytoluol;

- ii) Lactame, wie ϵ -Caprolactam, δ -Valerolactam, γ -Butyrolactam oder β Propiolactam;
- iii) aktive methylenische Verbindungen, wie Diethylmalonat,
 5 Dimethylmalonat, Acetessigsäureethyl- oder -methylester oder Acetylaceton;
- iv) Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, t-Butanol, n-Amylalkohol, t-Amylalkohol, Laurylalkohol, 10 Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmonobutylether, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, Propylenglykolmonomethylether, Glykolsäureester, Methoxymethanol, Glykolsäure, Milchsäure. Milchsäureester, Methylolharnstoff, Methylolmelamin, Diacetonalkohol, 15 Ethylenchlorohydrin, Ethylenbromhydrin, 1,3-Dichloro-2-propanol, 1,4-Cyclohexyldimethanol oder Acetocyanhydrin;
- v) Mercaptane wie Butylmercaptan, Hexylmercaptan, t-Butylmercaptan, t-Dodecylmercaptan, 2-Mercaptobenzothiazol, Thiophenol,

 Methylthiophenol oder Ethylthiophenol;
 - vi) Säureamide wie Acetoanilid, Acetoanisidinamid, Acrylamid, Methacrylamid, Essigsäureamid, Stearinsäureamid oder Benzamid;
- 25 vii) Imide wie Succinimid, Phthalimid oder Maleimid;
 - viii) Amine wie Diphenylamin, Phenylnaphthylamin, Xylidin, N-<u>Phenylxylidin, Carbazol, Anilin, Naphthylamin, Butylamin, Dibutylamin</u>

30

- x) Harnstoffe wie Harnstoff, Thioharnstoff, Ethylenharnstoff, Ethylenthioharnstoff oder 1,3-Diphenylharnstoff;
- 5 xi) Carbamate wie N-Phenylcarbamidsäurephenylester oder 2-Oxazolidon;
 - xii) Imine wie Ethylenimin;
- xiii) Oxime wie Acetonoxim, Formaldoxim, Acetaldoxim, Acetoxim,

 Methylethylketoxim, Diisobutylketoxim, Diacetylmonoxim,

 Benzophenonoxim oder Chlorohexanonoxime;
 - xiv) Salze der schwefeligen Säure wie Natriumbisulfit oder Kaliumbisulfit;
- 15 xv) Hydroxamsäureester wie Benzylmethacrylohydroxamat (BMH) oder Allylmethacrylohydroxamat; oder
 - xvi) substituierte Pyrazole, Ketoxime, Imidazole oder Triazole; sowie
- Gemische dieser Blockierungsmittel, insbesondere Dimethylpyrazol und Triazole, Malonester und Acetessigsäureester oder Dimethylpyrazol und Succinimid.

Weitere Beispiele für geeignete Vernetzungsmittel (a14) sind Polyepoxide (a14), insbesondere alle bekannten aliphatischen und/oder cycloaliphatischen und/oder aromatischen Polyepoxide, beispielsweise auf Basis Bisphenol-A oder Bisphenol-F. Als Polyepoxide (a14) geeignet sind beispielsweise auch die im Handel unter den Bezeichnungen Epikote® der Firma Shell, Denacol® der Firma Nagase Chemicals Ltd., Japan, erhältlichen Polyepoxide, wie z.B. Denacol EX-411 (Pentaerythritpolyglycidylether), Denacol EX-321 (Trimethylolpropanpolyglycidylether), Denacol EX-512 (Polyglycerol-

polyglycidylether) und Denacol EX-521 (Polyglycerolpolyglycidylether).

Als Vernetzungsmittel (a14) können auch Tris(alkoxycarbonylamino)triazine der allgemeinen Formel 5

5

eingesetzt werden.

- Beispiele geeigneter Tris(alkoxycarbonylamino)triazine (a14) werden in den Patentschriften US-A-4,939,213, US-A-5,084,541 oder der EP-A-0 624 577 beschrieben. Insbesondere werden die Tris(methoxy-, Tris(butoxy- und/oder Tris(2-ethylhexoxycarbonylamino)triazine verwendet.
- 15 Von Vorteil sind die Methyl-Butyl-Mischester, die Butyl-2-Ethylhexyl-Mischester und die Butylester. Diese haben gegenüber dem reinen Methylester den Vorzug der besseren Löslichkeit in Polymerschmelzen und neigen auch weniger zum Auskristallisieren.
- 20 Insbesondere sind Aminoplastharze, beispielsweise Melaminharze, als Vernetzungsmittel (a14) verwendbar. Hierbei kann jedes für transparente Decklacke oder Klarlacke geeignete Aminoplastharz oder eine Mischung aus

und bekannten Aminoplastharze in Betracht, deren Methylol- und/oder

25 Methoxymethylgruppen z. T. mittels Carbamat- oder Allophanatgruppen defunk-

tionalisiert sind. Vernetzungsmittel dieser Art werden in den Patentschriften US-A-4 710 542 und EP-B-0 245 700 sowie in dem Artikel von B. Singh und Mitarbeiter "Carbamylmethylated Melamines, Novel Crosslinkers for the Coatings Industry" in Advanced Organic Coatings Science and Technology Series, 1991, Band 13, Seiten 193 bis 207, beschrieben. Überdies können die Aminoplastharze auch als Bindemittel (al1) in der Basisfarbe (A1) verwendet werden.

Weitere Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel (a14) sind beta10 Hydroxyalkylamide wie N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxyethyl)adipamid oder N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxypropyl)-adipamid.

Weitere Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel (a14) sind Siloxane, insbesondere Siloxane mit mindestens einer Trialkoxy- oder Dialkoxysilangruppe.

15

Weitere Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel (a14) sind Polyanhydride, insbsondere Polysuccinsäureanhydrid.

Die Basisfarbe (A1) kann des weiteren mindestens einen Hilfs- und/oder

Zusatzstoff (a15) enthalten, wie sie auf dem Gebiet der Beschichtungsstoffe und

Lacke üblich und bekannt sind. Im allgemeinen werden sie vom Fachmann auch
als Lackadditive bezeichnet.

Beispiele geeigneter Lackadditive (a15) sind

- UV-Absorber;
- Radikalfänger;
- 30 Katalysatoren für die Vernetzung;

- Slipadditive;
- Polymerisationsinhibitoren;
- 5 Entschäumer;
 - Emulgatoren, insbesondere nicht ionische Emulgatoren wie alkoxylierte Alkanole und Polyole, Phenole und Alkylphenole oder anionische Emulgatoren wie Alkalisalze oder Ammoniumsalze von Alkancarbonsäuren, Alkansulfonsäuren, und Sulfosäuren von alkoxylierten Alkanolen und Polyolen, Phenolen und Alkylphenolen;
- Netzmittel wie Siloxane, fluorhaltige Verbindungen,
 Carbonsäurehalbester, Phosphorsäureester, Polyacrylsäuren und deren
 Copolymere oder Polyurethane;
 - Haftvermittler;
 - Verlaufmittel;

- filmbildende Hilfsmittel wie Cellulose-Derivate;
- Flammschutzmittel oder
- Photoinitiatoren, wie Photoinitiatoren vom Norrish II-Typ, deren Wirkungsmechanismus auf einer intramolekularen Variante der Wasserstoff-Abstraktionsreaktionen beruht, wie sie in vielfältiger Weise bei photochemischen Reaktionen auftreten (beispielhaft sei hier auf
- Thieme Verlag Stuttgart, Bd. 4, 1991, verwiesen) oder kationische Photoinitiatoren (beispielhaft sei hier auf Römpp Lexikon Lacke und

Druckfarben, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1998, Seiten 444 bis 446, verwiesen); sowie gegebenenfalls

PCT/EP00/03355

die nachstehend beschriebenen rheologiesteuernden Additive.

5

WO 00/68327

Weitere Beispiele geeigneter Lackadditive (a15) werden in dem Lehrbuch "Lackadditive" von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, beschrieben.

Ferner kann die Basisfarbe (A1) Bestandteile (a16) enthalten, welche mit aktinischer Strahlung, insbesondere UV-Strahlung und/oder Elektronenstrahlung, härtbar sind. Dies bietet den Vorteil, daß die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe sowohl physikalisch oder thermisch härtbar und zusätzlich noch strahlenhärtbar sind.

15

20

25

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet der Begriff "physikalische Härtung" die Härtung einer Schicht aus einem Beschichtungsstoff durch Verfilmung gegebenenfalls nach einer Trocknung der Schicht. Üblicherweise sind hierfür keine Vernetzungsmittel notwendig. Gegebenenfalls kann die physikalische Härtung durch Luftsauerstoff oder durch Bestrahlen mit aktinischer Strahlung unterstützt werden.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet der Begriff "thermische Härtung" die durch Hitze initiierte Härtung einer Schicht aus einem Beschichtungsstoff, bei der üblicherweise ein separat vorliegendes Vernetzungsmittel angewandt wird. Üblicherweise wird dies von der Fachwelt als Fremdvernetzung bezeichnet. Sind die Vernetzungsmittel in die Bindemittel bereits eingebaut, spricht man auch von Selbstvernetzung.

30 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter aktinischer Strahlung Elektronenstrahlung oder vorzugsweise UV-Strahlung zu verstehen. Die Härtung durch UV-Strahlung wird üblicherweise durch die vorstehend beschriebenen radikalischen oder kationischen Photoinitiatoren initiiert.

Werden die thermische und die Härtung mit aktinischem Licht bei einem Beschichtungsstoff gemeinsam angewandt, spricht man auch von "Dual Cure".

Als Bestandteile (a16) kommen grundsätzlich alle mit aktinischer Strahlung, insbesondere UV-Strahlung und/oder Elektronenstrahlung, härtbaren niedermolekularen, oligomeren und polymeren Verbindungen in Betracht, wie sie üblicherweise auf dem Gebiet der UV-härtbaren oder mit Elektronenstrahlung härtbaren Beschichtungsmittel verwendet werden. Diese strahlenhärtbaren Beschichtungsmittel enthalten üblicherweise mindestens ein, bevorzugt mehrere strahlenhärtbare Bindemittel, insbesondere auf Basis ethylenisch ungesättigter Präpolymerer und/oder ethylenisch ungesättigter Oligomerer, gegebenenfalls einen oder mehrere Reaktivverdünner sowie gegebenenfalls einen oder mehrere Photoinitiatoren.

10

15

20

25

Vorteilhafterweise werden die strahlenhärtbaren Bindemittel als Bestandteile (a16) verwendet. Beispiele geeigneter strahlenhärtbarer Bindemittel (a16) sind (meth)acrylfunktionelle (Meth)Acrylcopolymere, Polyetheracrylate, Polyesteracrylate, ungesättigte Polyester, Epoxyacrylate, Urethanacrylate, Aminoacrylate, Melaminacrylate, Silikonacrylate und die entsprechenden Methacrylate. Bevorzugt werden Bindemittel (a16) eingesetzt, die frei von aromatischen Struktureinheiten sind. Bevorzugt werden daher Urethan(meth)acrylate und/oder Polyester(meth)acrylate, besonders bevorzugt aliphatische Urethanacrylate, eingesetzt.

Weitere Beispiele geeigneter strahlenhärtbarer Bestandteile (a16) sind

ungesättigte. Beispiele gut geeigneter Verbindungen dieser Art sind Ester der Acrylsäure mit Polyolen, wie Neopentylglykoldiacrylat,

15

Trimethylolpropantriacrylat, Pentaerythrittriacrylat oder Pentaerythrittetraacrylat; oder Umsetzungsprodukte von Hydroxyalkylacrylaten mit Polyisocyanaten, insbesondere aliphatischen Polyisocyanaten.

- Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, wenn die erfindungsgemäß zu verwendende Basisfarbe (A1)
 - (a12) 0,5 bis 70 Gew.-% mindestens eines Effektpigments und/oder mindestens eines farbgebenden Pigments,
 - (a11) 10 bis 80 Gew.-% mindestens eines wasserverdünnbaren oder wasserdispergierbaren Bindemittels und
 - (a13) 10 bis 89,5 Gew.-% mindestens eines organischen Lösemittels

enthalten, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (al1) bis (al3) jeweils 100 Gew.-% beträgt.

- Für das erfindungsgemäße Modulsystem ist es des weiteren von Vorteil, wenn die Basisfarben (A1) nur Effektpigmente oder nur farbgebende Pigmente enthalten. Wie indes vorstehend bereits ausgeführt, muß in dem erfindungsgemäßen Modulsystem stets mindestens eine Basisfarbe (A1) vorliegen, welche mindestens ein farbgebendes Pigment enthält.
- 25 Besonders bevorzugte Basisfarben (A1) auf der Basis von Effektpigmenten enthalten
 - (a12) 0,5 bis 50 Gew.-% mindestens eines Effektpigments,
- 30 (a11) 20 bis 80 Gew.-% mindestens eines wasserverdünn-baren oder wasserdispergierbaren Bindemittels und

- (a13) 10 bis 79,5 Gew.-% mindestens eines organischen Lösemittels,
- wobei die Summe der Gewichtsanteile der Bestandteile (a11) des (a13) jeweils 100 Gew.-% beträgt.
 - Besonders bevorzugte Basisfarben (A1) auf der Basis anorganischer farbgebender Pigmente (a12) enthalten
- 10 (a12) 1 bis 70 Gew.-% mindestens eines anorganischen farbgebenden Pigments,
 - (all) 10 bis 80 Gew.-% mindestens eines wasserverdünnbaren oder wasserdispergierbaren Bindemittels und
- 15 (a13) 10 bis 89 Gew.-% mindestens eines organischen Lösemittels,
 - wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (a11) bis (A13) jeweils 100 Gew.-% beträgt.
- Besonders bevorzugte Basisfarben (A1) auf der Basis organischer farbgebender Pigmente enthalten
 - (a12) 1 bis 30 Gew.-% mindestens eines organischen farbgebenden Pigments,
- 25 (all) 10 bis 80 Gew.-% mindestens eines wasserverdünnbaren oder wasserdispergierbaren Bindemittels und
 - (a13) 10 bis 89 Gew.-% mindestens eines organischen Lösemittels,
- wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (a11) bis (a13) jeweils 100 Gew.-% beträgt.

55

Selbstverständlich können auch Basisfarben (A1) eingesetzt werden, die eine Kombination aus mindestens einem organischen farbgebenden und mindestens einem anorganischen farbgebenden Pigment enthalten.

5

30

Außerdem kann die Basisfarbe (A1) noch 0 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, Vernetzungsmittel (a14), Lackadditive (a15) und/oder strahlenhärtbare Bestandteile (a16) enthalten.

Methodisch gesehen weist die Herstellung der Basisfarbe (A1) keine Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten Methoden der Herstellung pigmentierter Beschichtungsstoffe.

Der weitere wesentliche Bestandteil des erfindungsgemäßen Modulsystems ist mindestens ein wäßriges Farbmodul (II).

Das wäßrige Farbmodul (II) enthält mindestens eine wäßrige farbgebende Basisfarbe (A2).

Die Basisfarbe (A2) enthält als wesentlichen Bestandteil mindestens ein in Wasser lösliches oder dispergierbares Bindemittel (a21). Als Bindemittel (a21) sind alle vorstehend beschriebenen Bindemittel (a11) geeignet. Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, wenn in der Basisfarbe (A2) die gleichen Bindemittel wie in der Basisfarbe (A1) verwendet werden [(a11) = (a21)]. Erfindungsgemäß sind hierbei die vorstehend beschriebenen Polyurethanharze (a113) von besonderem Vorteil und werden deshalb besonders bevorzugt angewandt.

Des weiteren enthält die Basisfarbe (A2) mindestens ein farbgebendes Pigment (a22). Beispiele geeigneter farbgebender Pigmente (a22) sind die vorstehend beschriebenen farbgebenden Pigmente (a12).

Außerdem enthält die Basisfarbe (A2) als weiteren wesentlichen Bestandteil (a23) Wasser.

Darüber hinaus kann die Basisfarbe (A2) mindestens ein mit Wasser mischbares organisches Lösemittel (a24) enthalten. Beispiele geeigneter Lösemittel (a24) sind die vorstehen beschriebenen Lösemittel (a13). Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, wenn in der Basisfarbe (A2) die gleichen Lösemittel verwendet werden wie in der Basisfarbe (a1) [(a13) = (a24)].

Die Basisfarbe (A2) kann außerdem mindestens ein Vernetzungsmitteln (a25) 10 enthalten. Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel (a25) sind die vorstehend beschriebenen Vernetzungsmittel (a14). Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, wenn in der Basisfarbe (A2) die gleichen Vernetzungsmittel verwendet werden wie in der Basisfarbe (A1) [(a14) = (a25)].

15

Des weiteren kann die Basisfarbe (A2) mindestens ein Lackadditiv (a26) enthalten. Beispiele geeigneter Lackadditive (a26) sind die vorstehend beschriebenen Lackadditive (a15). Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, wenn in der Basisfarbe (A2) die gleichen Lackadditive verwendet werden wie in der

20 Basisfarbe (A1) [(a15) = (a26)].

> Nicht zuletzt kann die Basisfarbe (A2) mindestens einen strahlenhärtbaren Bestandteil (a27) enthalten. Beispiele geeigneter strahlenhärtbare Bestandteile (a27) sind die vorstehen beschriebenen strahlenhärtbaren Bestandteile (a16). Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, wenn in der Basisfarbe (A2) die gleichen strahlenhärtbaren Bestandteile verwendet werden wie in der Basisfarbe (A1) [(a16) = (a27)].

57

- (a22) 1 bis 70 Gew.-% mindestens eines anorganischen farbgebenden Pigments und
- (a21) 10 bis 80 Gew.-% mindestens eines wasserverdünnbaren oder wasserdispergierbaren Bindemittels,
 - (a23) 89 bis 20 Gew.-% Wasser und

10

25

(a24) 0 bis 20 Gew.-% mindestens eines organischen Lösemittels,

wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (a21) bis (a24) jeweils 100 Gew.-% beträgt.

Besonders bevorzugte Basisfarben (A1) auf der Basis organischer farbgebender 15 Pigmente enthalten

- (a22) 1 bis 30 Gew.-% mindestens eines organischen farbgebenden Pigments,
- (a21) 10 bis 80 Gew.-% mindestens eines wasserverdünnbaren oder wasserdispergierbaren Bindemittels,
 - (a23) 89 bis 10 Gew.-% Wasser und
 - (a24) 0 bis 20 Gew.-% mindestens eines organischen Lösemittels,

wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (a21) bis (a24) jeweils 100 Gew.-% beträgt.

Selbstverständlich können auch Basisfarben (A2) eingesetzt werden, die eine Kombination aus mindestens einem organischen farbgebenden und mindestens einem anorganischen farbgebenden Pigment enthalten.

Außerdem kann die Basisfarbe (A2) noch 0 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, organische Lösemittel (a24), Vernetzungsmittel (a25), Lackadditive (a26) und/oder strahlenhärtbare Bestandteile (a27) enthalten.

5

Methodisch gesehen weist die Herstellung der Basisfarbe (A2) ebenfalls keine Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten Methoden der Herstellung pigmentierter Beschichtungsstoffe durch Vermahlen ihrer Bestandteile in geeigneten Mühlen wie Perl-oder Kugelmühlen.

10

Der dritte wesentliche Bestandteil des erfindungsgemäßen Modulsystems ist mindestens ein wäßriges pigmentfreies Mischlackmodul (III).

Das erfindungsgemäß zu verwendende Mischlackmodul (III) enthält mindestens einen wäßrigen pigmentfreien Mischlack (B).

Der erste wesentliche Bestandteil des Mischlacks (B) ist mindestens ein in Wasser lösliches oder dispergierbares Bindemittel (b1). Beispiele geeigneter Bindemittel (b1) sind die vorstehend im Detail beschriebenen Bindemittel (a11).

Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, wenn in dem Mischlack (B) die gleiche Bindemittel verwendet werden, wie in der Basisfarbe (A1) und/oder (A2) [(b1) = (a11) und/oder (a21)].

Der weitere wesentliche Bestandteil (b2) des Mischlacks (B) ist Wasser.

25

20

Darüber hinaus kann der Mischlack (B) mindestens ein Vernetzungsmittel (b2) enthalten. Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel (b2) sind die vorstehend beschriebenen Vernetzungsmittel (a14) und/oder (a25). Erfindungsgemäß ist es

30

werden wie in der Basisfarbe (A1) und/oder der Basisfarbe (A2) [(b3) = (a14) und/oder (a25)].

Des weiteren kann der Mischlack (B) mindestens ein Lackadditiv (b4) enthalten. Beispiele geeigneter Lackadditive (b4) sind die vorstehend beschriebenen Lackadditive (a15) und/oder (a26). Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, wenn in die gleichen Lackadditive verwendet werden wie in der Basisfarbe (A1) und/oder der Basisfarbe (A2) [(b4) = (a15) und/oder (a26)].

Des weiteren kann der Mischlack (B) mindestens einen strahlenhärtbaren Bestandteil (b5) enthalten. Beispiele geeigneter strahlenhärtbare Bestandteile (b5) sind die vorstehend beschriebenen strahlenhärtbaren Bestandteile (a16) und/oder (a27). Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, wenn inden Mischlack (B) die gleichen strahlenhärtbaren Bestandteile verwendet werden wie in der Basisfarbe (A1) und/oder der Basisfarbe (A2) [(b5) = (a16) und/oder (a27)].

Nicht zuletzt kann der Mischlack (B) mindestens ein mit Wasser mischbares organisches Lösemittel (b6) in untergeordneten Mengen enthalten. In Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet der Passus "untergeordnete Menge", daß in dem Mischlack (B) nur so viele organische Lösemittel (b6) enthalten sind, daß die wäßrige Natur des Mischlacks (B) nicht verlorengeht.

20

10

Beispiele geeigneter Lösemittel (b6) sind die vorstehend im Detail beschriebenen Lösemittel (a13) und/oder (a24). Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, wenn in dem Mischlack (B) die gleichen Lösemittel (b6) verwendet werden wie in den Basisfarben (A1) und/oder (A2) [(b6) = (a13) und/oder (a24)].

25

Besonders bevorzugte Mischlacke (B) enthalten

- (b1) 10 bis 80 Gew.-% mindestens eines Bindemittels (b1) und
- 30 (b2) 20 bis 90 Gew.-% Wasser,

15

30

wobei die Summe der Gewichtsanteile der Bestandteile (b1) und (b2) jeweils 100 Gew.-% beträgt.

Außerdem kann der Mischlack (B) noch 0 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, organische Lösemittel (b6), Vernetzungsmittel (b3), Lackadditive (b4) und/oder strahlenhärtbare Bestandteile (b5) enthalten.

Methodisch gesehen weist die Herstellung des Mischlacks (B) keine Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten Methoden der Herstellung von Lacken mit Hilfe üblicher und bekannter Mischaggregate wie Rührkessel oder Dissolver.

Als vierter Bestandteil des erfindungsgemäßen Modulsystems kann mindestens ein pigmentfreies Rheologiemodul (IV) verwendet werden.

Der erste wesentliche Bestandteil des Rheologiemoduls (IV) ist ein wäßriges Medium (C).

Das wäßrige Medium (C) besteht im wesentlichen aus Wasser. Hierbei kann das wäßrige Medium (C) in untergeordneten Mengen die vorstehend in Detail beschriebenen Bestandteile der Basisfarben (A1) und/oder (A2), ausgenommen die Pigmente (a12) und (a22), sowie des Mischlacks (B) und/oder sonstige feste, flüssige oder gasförmige organische und/oder anorganische, nieder- und/oder hochmolekulare Stoffe molekular dispers gelöst oder dispergiert enthalten. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter dem Begriff "untergeordnete Menge" eine Menge zu verstehen, welche den wäßrigen Charakter des wäßrigen Mediums (C) nicht aufhebt.

61

Beispiele geeigneter rheologiesteuernder Additive (c1) sind die aus den Patentschriften WO 94/22968, EP-A-0 276 501, EP-A-0 249 201 oder WO 97/12945 bekannten; vernetzte polymere Mikroteilchen, wie sie beispielsweise in der EP-A-0 008 127 offenbart sind; anorganische Schichtsilikate wie Aluminium-Magnesium-Silikate, Natrium-Magnesium- und Natrium-Magnesium-Fluor-Lithium-Schichtsilikate des Montmorillonit-Typs; Kieselsäuren wie Aerosile; oder synthetische Polymere mit ionischen und/oder assoziativ wirkenden Gruppen wie Polyvinylalkohol, Poly(meth)acrylamid, Poly(meth)acrylsäure, Polyvinylpyrrolidon, Styrol-Maleinsäureanhydrid- oder Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymere und ihre Derivate oder hydrophob modifizierte ethoxylierte Urethane oder Polyacrylate. Bevorzugt werden als rheologiesteuernde Additive Schichtsilikate eingesetzt.

Wie vorstehend bereits ausgeführt, können diese rheologiesteuernden Additive (c1) auch als Lackadditive (a15) in der Basisfarbe (A1), als Lackadditive (a26) in der Basisfarbe (A2) und/oder als Lackadditiv (b4) in dem Mischlack (B), insbesondere aber als Lackadditiv (b4) in dem Mischlack (B), vorliegen. Erfindungsgemäß ist es indes von Vorteil, wenn die rheologiesteuernde Additive (c1) im wesentlichen oder ausschließlich im pigmentfreien Rheologiemodul (IV) vorliegen.

20

Vorteilhafterweise sind in dem pigmentfreien Rheologiemodul (IV) das wäßrige Medium (C) in einer Menge von 50 bis 99,5 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 99 Gew.-% und insbesondere 75 bis 98,5 Gew.-% und das die Rheologie steuernde Additiv (c1) in einer Menge von 0,5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1,0 bis 30 Gew.-% und insbesondere 1,5 bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Rheologiemoduls (IV), enthalten.

Methodisch gesehen weist die Herstellung des Rheologiemoduls (IV) keine 30 Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten Methoden

62

der Herstellung von Lacken mit Hilfe üblicher und bekannter Mischaggregate wie Rührkessel oder Dissolver.

Die verschiedenen Basisfarben (A1) des farb-und/oder effektgebende Moduls (I), die verschiedenen Basisfarben (A 2) des farbgebenden Moduls (II), der Mischlack (B) des Mischlackmodul (III) sowie der Rheologiemodul (IV) werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe in einem solchen Verhältnis gemischt, daß nach ihrer Applikation erfindungsgemäße Lackierungen mit dem jeweils gewünschten Farbton und/oder dem jeweils gewünschten optischen Effekt resultieren. Das Mischungsverhältnis der vorstehend genannten Bestandteile wird durch die Forderung bestimmt, daß der resultierende Beschichtungsstoff unabhängig von seinem Farbton die gewünschte Viskosität, den gewünschten Festkörpergehalt und den gewünschten Gehalt an organischen Lösemitteln usw. aufweist.

15

10

5

Der Festkörpergehalt (Menge an eingesetzten Bindemitteln (a11), (a21) und (b1) plus die Menge an eingesetzten Pigment (a12) und (a22)] sowie der Gehalt an organischen Lösemitteln usw. variiert mit den Verwendungszweck der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe.

20

Für deren Verwendung für die Autoreparaturlackierung liegt der Festkörpergehalt für Metallic-Effektlacke vorzugsweise bei 7 bis 25 Gew.-% und für Unidecklacke vorzugsweise bei 10 bis 45 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs.

25

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Modulsystems ist ein Mischsystem, bei dem alle Basisfarben (A1) und (A2) und der Mischlack (B) das gleiche bzw. im Falle einer Bindemittelmischung die gleichen Bindemittel

verschiedenen Basisfarben (A1) und (A2) sowie des Mischlacks (B) und damit unabhängig vom Farbton und/oder vom optischen Effekt - die resultierenden

63

Mischungen der verschiedenen Basisfarben (A1) und (A2) und des Mischlacks (B) ein etwa gleichbleibendes Abdunstverhalten (Trocknung) sowie eine ähnliche Rheologie zeigen. Dies gewährleistet außerdem, daß beim Einsatz von verschiedenen Basisfarben (A1) und (A2) und Mischlack (B) unabhängig vom jeweils gewünschten Farbton konstante Filmeigenschaften erzielt werden.

Wird in den Basisfarben (A1) und (A2) und im Mischlack (B) jeweils eine Mischung verschiedener Bindemittel eingesetzt, so sollte auch Mischungsverhältnis der verschiedenen Bindemittel untereinander in den einzelnen Basisfarben (A1) und (A2) und im Mischlack (B) bevorzugt jeweils konstant sein, um so nach Mischung mit den übrigen Bestandteilen des erfindungsgemäßen Modulsystems wiederum konstante Mischungsverhältnisse hinsichtlich der Bindemittel unabhängig vom Farbton zu erzielen. Wird im Rheologiemodul (TV) eine Mischung der Bindemittel eingesetzt, die auch in in den einzelnen Basisfarben (A1) und (A2) und im Mischlack (B) verwendet werden, so sollte auch in dem Rheologiemodul (IV) das Mischungsverhältnis der bevorzugt verschiedenen Bindemittel untereinander gleich dem Mischungsverhältnis dieser Bindemittel in den einzelnen Basisfarben (A1) und (A2) und im Mischlack (B) sein.

20

10

15

Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Modulsysteme werden erhalten, wenn die einzelnen Basisfarben (A1) und (A2) und der Mischlack (B) sowie gegebenenfalls der Rheologiemodul (IV) als Bindemittel wasserverdünnbare Polyurethanharze (a113) enthalten.

25

30

Das mit Hilfe des erfindungsgemäßen Modulsystems hergestellte erfindungsgemäße Beschichtungsmittel ist physikalisch härtbar, thermisch härtbar, physikalisch und mit aktinischer Strahlung härtbar sowie thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbar. Erfindungsgemäß ist die physikalische Härtung von Vorteil, insbesondere wenn das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel für

PCT/EP00/03355

5

10

15

20

die Autoreparaturlackierung oder die Kunststofflackierung angewendet werden soll.

Die unter Verwendung des erfindungsgemäßen Modulsystems hergestellten erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe können auf die verschiedensten Substrate, wie z. B. Metall, Holz, Glas, Kunststoff oder Papier aufgebracht werden. Insbesondere eignen sich die mittels des erfindungsgemäßen Modul- oder Mischsystems hergestellten wäßrigen Überzugsmittel für die Reparaturlackierung von Schadstellen, insbesondere für die Autoreparaturlackierung. Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel werden in diesem Fall direkt nach ihrer Herstellung durch Mischen ihrer Bestandteile auf die entsprechend vorbereitete Schadstelle (z. B. durch Spachteln und Füllern) mittels üblicher Methoden, insbesondere Spritzen, appliziert. Bevorzugt werden die unter Verwendung des erfindungsgemäßen Mischsystems hergestellten wäßrigen Beschichtungsstoffe zur Erzeugung einer Basislackschicht oder einer Unidecklackschicht, insbesondere aber einer Basislackschicht, eingesetzt.

Nach Antrocknung der so hergestellten Basislackschicht bei Raumtemperatur oder durch forcierte Trocknung (z.B. 10 min. bei 60°C, 80 °C oder IR-Trocknung) wird zu Zwecken der Herstellung einer farb- und/oder effektgebende Mehrschichtlackierung eine geeignete Klarlackschicht naß-in-naß aufgebracht.

Beschichtungsstoffe, welche der Herstellung von Klarlackschichten nach dem Naß-in-naß-Verfahren dienen, sind üblich und bekannt.

Hierbei kommen als Beschichtungsstoffe oder Klarlacke Einkomponenten(1K)-, Zweikomponenten(2K)- oder Mehrkomponenten(3K, 4K)-Klarlacke, Pulverklarlacke, Pulverslurry-Klarlacke und mit aktinischer Strahlung härtbare

Beispiele geeigneter Einkomponenten(1K)-, Zweikomponenten(2K)- oder Mehrkomponenten(3K, 4K)-Klarlacke sind beispielsweise aus den Patentschriften DE-A-42 04 518, US-A-5,474,811, US-A-5,356,669, US-A-5,605,965, WO 94/10211, WO 94/10212, WO 94/10213, EP-A-0 594 068, EP-A-0 594 071, EP-A-0 594 142, EP-A-0 604 992, WO 94/22969, EP-A-0 596 460 oder WO 92/22615 bekannt.

Einkomponenten(1K)-Klarlacke enthalten beispielsweise hydroxylgruppenhaltige Bindemittel und Vernetzungsmittel wie blockierte Polyisocyanate,

Tris(alkoxycarbonylamino)triazine und/oder Aminoplastharze. In einer weiteren Variante enthalten sie als Bindemittel Polymere mit seitenständigen Carbamatund/oder Allophanatgruppen und carbamat- und/oder allophanatmodifizerten Aminoplastharzen.

- Zweikomponenten(2K)- oder Mehrkomponenten(3K, 4K)-Klarlacke enthalten als wesentliche Bestandteile beispielsweise hydroxylgruppenhaltige Bindemittel und Polyisocyanate als Vernetzungsmittel, welche bis zu ihrer Verwendung getrennt gelagert werden.
- Beispiele geeigneter Pulverklarlacke sind beispielsweise aus der deutschen Patentschrift DE-A-42 22 194 oder der Produkt-Information der Firma BASF Lacke + Farben AG, "Pulverlacke", 1990 bekannt.

Pulverklarlacke enthalten als wesentliche Bestandteile beispielsweise 25 epoxidgruppenhaltige Bindemittel und Polycarbonsäuren als Vernetzungsmittel.

Beispiele geeigneter Pulverslurry-Klarlacke sind beispielsweise aus der US-Patentschrift US-A-4,268,542 und den deutschen Patentanmeldungen DE-A-195 18 392.4 und DE-A-196 13 547 bekannt oder werden in der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung DE-A-198 14 471.7 beschrieben.

Pulverslurry-Klarlacke enthalten bekanntermaßen Pulverklarlacke in einem wäßrigen Medium dispergiert.

UV-härtbare Klarlacke gehen beispielsweise aus den Patentschriften EP-A-0 540 884, EP-A-0 568 967 oder US-A-4,675,234 hervor.

5

10

Sie enthalten bekanntermaßen mit aktinischem Licht und/oder Elektronenstrahlung härtbare niedermolekulare, oligomere und/oder polymere Verbindungen, vorzugsweise strahlenhärtbare Bindemittel, insbesondere auf Basis ethylenisch ungesättigter Präpolymerer und/oder ethylenisch ungesättigter Oligomerer, gegebenenfalls einen oder mehrere Reaktivverdünner sowie gegebenenfalls einen oder mehrere Photoinitiatoren. Beispiele geeigneter strahlenhärtbarer Bindemittel sind (meth)acrylfunktionelle (Meth)Acrylcopolymere, Polyetheracrylate, Polyesteracrylate, ungesättigte Polyester, Epoxyacrylate, Urethanacrylate, Aminoacrylate, Melaminacrylate, 15 Silikonacrylate und die entsprechenden Methacrylate. Bevorzugt werden Bindemittel eingesetzt, die frei von aromatischen Struktureinheiten sind.

Es können indes auch mehrschichtige Klarlackschichten angewandt werden wie 20 etwa eine Klarlackschicht auf der Basis von hydroxylgruppenhaltigen Bindemitteln und blockierten Polyisocyanaten und Aminoplasten als Vernetzungsmittel, die der Wasserbasislackschicht unmittelbar aufliegt und über der sich eine weitere Klarlackschicht beispielsweise auf der Basis von carbamatund/oder allophanatgruppenhaltigen Bindemitteln und Aminoplasten als 25 Vernetzungsmittel befindet.

Bei Verwendung von Zweikomponenten(2K)- oder Mehrkomponenten(3K, 4K)-Klarlacken erfolgt die Trocknung vorzugsweise bei Temperaturen von unter

67

Trockenfilmschichtdicken der Basislackschicht liegen insbesondere zwischen 5 und 25 μm, die der Klarlackschicht i.a. zwischen 30 und 70 μm.

Bei Verwendung von Einkomponenten(1K)-Klarlacken, Pulverklarlacken und Pulverslurry-Klarlacken wird die Basislackschicht zusammen mit der Deckschicht bei erhöhten Temperaturen, z.B. ca. 120°C, getrocknet. Die Trockenfilmschichtdicken der Klarlackschicht liegen hier insbesondere zwischen 30 und 50 µm.

In dieser Weise resultieren ein- oder mehrschichtige erfindungsgemäße Lackierungen mit besonders hohe Deckkraft.

Beispiele und Vergleichsversuche

15 Herstellbeispiel 1

20

30

Herstellung einer Polyurethanharzdispersion 1

In einem geeigneten Reaktionsgefäß, ausgestattet mit Rührer, Rückflußkühler und Zulaufgefäß, wurden unter Schutzgas 130,8 Gewichtsteile eines Polyesters mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht Mn von 1.400 auf Basis einer handelsüblichen ungesättigten Dimerfettsäure mit einer Iodzahl von 10 mg I₂/g, einen Monomerengehalt von max. 0,1 Gew.-%, einem Trimerengehalt von max. 2 Gew.-%, mit einer Säurezahl von 195 bis 200 mg KOH/g und einer Verseifungszahl von 197 bis 202 mg KOH/g, Isophthalsäure und Hexandiol vorgelegt und nacheinander mit 11,7 Gewichtsteilen Dimethylolpropionsäure, 2,4 Gewichtsteilen Neopentylglykol, 103,4 Gewichtsteilen Methylethylketon und 63,1 Gewichtsteilen 4,4'- Di-(isocyanatocyclohexyl)methan versetzt. Die resultierende Reaktionsmischung wurde so lange am Rückfluß erhitzt, bis ein konstanter Isocyanatgehalt erreicht war. Anschließend wurden zu dem Reaktionsgemisch 6,1 Gewichtsteile Trimethylolpropan hinzugegeben, und es

wurde bis zu einer Viskosität von 12 dPas (50 %ige Lösung in N-Methylpyrrolidon) weiter unter Rückfluß erhitzt. Durch Zugabe von 3,4 Gewichtsteilen n-Butanol wurden eventuell noch vorhandene freie Isocyanatgruppen blockiert. Anschließend wurden dem resultierenden Reaktionsgemisch nacheinander 6,1 Gewichtsteile Dimethylethanolamin, 42,8 Gewichtsteile eines Polypropylenglykols mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht Mn von 900 und 533,7 Gewichtsteile entionisiertes Wasser zugesetzt. Nach dem Entfernen des Methylethylketons mittels Vakuumdestillation erhielt man eine Polyurethanharzdispersion, die mit entionisiertem Wasser auf einen Feststoffgehalt von 30 Gew.-% eingestellt wurde. Die resultierende Polyurethanharzdispersion 1 wies einen pH-Wert 7,7 auf.

Die Polyurethanharzdispersion 1 diente der Herstellung des pigmentfreien Mischlacks (B) und als Anreibeharz für die wäßrige farbgebende Basisfarbe (A2).

10

15

Herstellbeispiel 2

Herstellung eines Polyurethanharzes 2

In einem geeigneten Reaktionsgefäß, ausgestattet mit Rührer, Rückflußkühler und 20 Zulaufgefäß, wurden unter Schutzgas 214,7 Gewichtsteile des im Herstellbeispiel 1 näher beschriebenen Polyesters vorgelegt und nacheinander mit 19,2 Gewichtsteilen Dimethylolpropionsäure, 4,0 Gewichtsteilen Neopentylglykol, 169,7 Gewichtsteilen Methylethylketon und 103,6 Gewichtsteilen 4,4'-Di-(isocyanatocyclohexyl)methan versetzt. Die resultierende Mischung wurde so 25 lange am Rückfluß erhitzt, bis ein konstanter Isocyanatgehalt erreicht war. Anschließend wurden dem Reaktionsgemisch 10 Gewichtsteile Trimethylolpropan zugesetzt, und es wurde bis zu einer Viskosität von 10 dPas

30 wurden 452,4 Gewichtsteile Butylglykol zu geben. Nach dem Entfernen des Methylethylketons mittels Vakuumdestillation wurde die Harzlösung mit 11.7

69

Gewichtsteilen Dimethylethanolamin neutralisiert und mit Butylglykol auf eine Feststoffgehalt von 44 Gew.-% eingestellt.

Das Polyurethanharz 2 diente als Bindemittel der Herstellung der farb- und effektgebenden Basisfarbe (A1).

Herstellbeispiel 3

Herstellung eines Polyurethanharzes 3

10

20

25

5

In einem geeigneten Reaktionsgefäß, ausgestattet mit Rührer, Rückflußkühler und Zulaufgefäß, wurden unter Schutzgas 280,2 Gewichtsteile eines Polyesters mit einem zahlenmittleren Molekulargewichte Mn von 1.350 auf Basis einer handelsüblichen ungesättigten Dimerfettsäure mit einer Iodzahl von 10 mg I₂/g, mit einem Monomerengehalt von max. 0,1 Gew.-%, einem Trimerengehalt von max. 2 Gew.-%, einer Säurezahl von 195 bis 200 mg KOH/g und einer Verseifungszahl von 197 bis 202 mg KOH/g, Isophthalsäure, Neopentylglykol und Hexandiol vorgelegt und nacheinander mit 24,4 Gewichtsteilen Gewichtsteilen Dimethylolpropionsäure, 4,0 Neopentylglykol, 218.4 Methylethylketon 123,1 Gewichtsteilen Gewichtsteilen und Tetramethylxylylidendiisocyanat versetzt. Die resultierende Reaktionsmischung wurde solange am Rückfluß erhitzt, bis ein konstanter Isocyanatgehalt erreicht Anschließend wurden zu dem Gemisch 18,5 Gewichtsteile war. Trimethylolpropan hinzugegeben, und es wurde bis zu einer Viskosität von 4,0 dPas (10 Gewichtsteile Reaktionsmischung in 6 Gewichtsteilen N-Methylpyrrolidon) am Rückfluß erhitzt. Danach wurden 276,9 Gewichtsteile Butylglykol zugegeben. Nach dem Entfernen des Methylethylketons mittels Vakuumdestillation wurde die Harzlösung mit 13,0 Gewichtsteilen Dimethylethanolamin in 30 Gewichtsteile Butylglykol neutralisiert und anschließend mit Butylglykol auf einen Feststoffgehalt von 60 Gew.-% eingestellt.

70

Das Polyurethanharz 3 diente der Herstellung einer wasserfreien farbgebenden Basisfarbe (A1).

5 Herstellbeispiel 4

Herstellung des pigmentfreien Mischlacks (B)

527 Gewichtsteile der Polyurethanharzdispersion 1 gemäß Herstellbeispiel 1 wurden mit 362,5 Gewichtsteilen entionisiertem Wasser und 0,25 Gewichtsteilen eines handelsüblichen Verdickers auf der Basis von Polyurethan versetzt. Es resultierte der pigmentfreie Mischlack (B).

Herstellbeispiel 5

15

20

10

Herstellung des Rheologiemoduls (IV)

Zu 32,5 Gewichtsteilen einer vorgequollenen wäßrigen Paste, enthaltend 1,5 Gewichtsteile eines anorganischen Natrium-Magnesium-Schichtsilikat-Verdickungsmittels und 1 Gewichtsteil Polypropylenglykol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 900, wurden 67,5 Gewichtsteile entionisiertes Wasser unter Rühren zugesetzt. Es resultierte das Rheologiemodul (IV).

25 Herstellbeispiels 6

Herstellung einer grünpigmentierten wäßrigen Basisfarbe (A2)

Polyurethanharzdispersion 1 gemäß Herstellbeispiel 1, 4 Gewichtsteilen Butylglykol und 4 Gewichtsteilen eines handelsüblichen Dispergierhilfsmittels

WO 00/68327

71

PCT/EP00/03355

auf der Basis eines hochmolekularen Blockmischpolymerisats unter Rühren vermischt und mit einer Perlmühle dispergiert. Es resultierte die wäßrige Basisfarbe (A2). Hierbei wurde der Grad der Pigmentierung durch das gewünschte Fließverhalten und die gewünschte Rheologie bestimmt.

5

25

30

Herstellbeispiel 7 (Vergleichsversuch)

Herstellung einer grünpigmentierten wasserfreien Basisfarbe (A1)

10 14 Gewichtsteile Heliogengrün wurde mit 44,8 Gewichtsteilen der Polyurethanharzlösung 3 gemäß Herstellbeispiel 3, 20,7 Gewichtsteile Butylglykol, 16,4 Gewichtsteilen sek.-Butanol und 3,8 Gewichtsteilen eines handelsüblichen Netzmittels unter Rühren vermischt und mit einer Perlmühle dispergiert. Es resultierte die wasserfreie Basisfarbe (A1). Auch hierbei wurde der Grad Pigmentierung durch das gewünschte Fließverhalten und die gewünschte Rheologie bestimmt.

Herstellbeispiel 8

20 Herstellung einer wasserfreien farb- und effektgebenden Basisfarbe (A1)

25 Gewichtsteile eines blauen Perleffektpigments wurden mit 14,3 Gewichtsteilen der Polyurethanharzlösung 2 gemäß Herstellbeispiel 2, 14,3 Gewichtsteilen sek.-Butanol, 3,3 Gewichtsteilen Butylglykol, 3,3 Gewichtsteilen eines handelsüblichen Netzmittels und 2,0 Gewichtsteilen einer pyrogenen Kieselsäure vermischt und während zehn Minuten in einem Dissolver homogenisiert. Dem resultierenden Gemisch wurden 37,5 Gewichtsteile der Polyurethanharzlösung 2 zugesetzt, wodurch die Basisfarbe (A1) resultierte.

Beispiele und Vergleichsversuch

PCT/EP00/03355

Herstellung eines erfindungsgemäßen und eines nicht erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs sowie erfindungsgemäßer und nicht erfindungsgemäßer Mehrschichtlackierungen

Die Beschichtungsstoffe wurden durch Vermischen ihrer Bestandteile hergestellt. Die Tabelle gibt einen Überblick über die jeweils verwendete Zusammensetzung. Die Viskosität betrug jeweils etwa 18 s im DIN-4-Becher bei 20 °C.

Tabelle: Die Zusammensetzung des erfindungsgemäßen

Beschichtungsstoffs (Beispiel) und des nicht
erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs (Vergleichsversuch)

		Beispiel	Vergleichs- versuch
15	Bestandteil:		
	Mischlack (B) gemäß		
	Herstellbeispiel 4 (g)	13,1	42,6
20	Wässrige Basisfarbe (A2)		
20	gemäß Herstellbeispiels 6 (g)	26,3	-
	Wasserfreie Basisfarbe (A1)		120
	gemäß Herstellbeispiel 7 (g)	-	13,8
25			
	Wasserfreie Basisfarbe (A1)		
	gemäß Herstellbeispiels 8 (g)	11,0	4,0
			indicate - Comment - Francisco
30	gemäß Herstellbeispiel 5 (g)	49,6	39,6

73

Eigenschaften:

	Pigmentgehalt (%)	8,0	2,9
5	Deckkraft (µm)	10	20

Der Vergleich des Beispiels mit den Vergleichsversuch zeigt, daß der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff mit einem höheren Pigmentgehalt ausgestattet werden konnte als der nicht erfindungsgemäße.

10

15

20

25

30

Für die Herstellung der Mehrschichtlackierungen wurden phosphatierte Stahlbleche, welche mit einer Elektrotauchlackierung auf der Basis eines handelsüblichen Elektrotauchlacks und mit einer Füllerschicht auf der Basis eines handelsüblichen wäßrigen Füllers versehen worden waren, wurde mit dem Beschichtungsstoff gemäß dem Beispiel und mit dem Beschichtungsstoff gemäß den Vergleichsversuch beschichtet. Nach einer Ablüftzeit von jeweils 30 Minuten bei Raumtemperatur wurden die Naßschichten mit einem handelsüblichen konventionellen Zweikomponenten-Klarlack auf Basis eines hydroxylgruppenhaltigen Acrylatcopolymerisats als Bindemittel und eines Polyisocyanats als Vernetzer überschichtet und während 30 Minuten bei 60 °C getrocknet.

Es resultierten Mehrschichtlackierungen mit einer Basislackschicht einer Stärke von 12 bis 15 μm und einer Klarlackschicht einer Stärke von 40 bis 45 μm. Hierbei war die erfindungsgemäße Mehrschichtlackierung in ihrem optischen Gesamteindruck der nicht erfindungsgemäßen klar überlegen.

Die Deckkraft der Basislackschichten wurde durch die Applikation des erfindungsgemäßen und des nicht erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs auf einen Schwarz/Weiß-Kontrast bestimmt, indem die Trockenfilmschichtdicke gemessen wurde, bei der die vollständige Abdeckung des Kontraste erfolgte. Wie

74

der Vergleich der Werte in der Tabelle zeigt, war die erfindungsgemäße Basislackschicht der nicht erfindungsgemäßen auch in dieser Hinsicht eindeutig überlegen.

Wäßriger Beschichtungsstoff und Modulsystem zu seiner Herstellung

Patentansprüche

5	1.	Wäßriger	Beschichtungsstoff,	herstellbar	indem	man
---	----	----------	---------------------	-------------	-------	-----

- (A1) mindestens eine im wesentlichen wasserfreie farb- und/oder effektgebende Basisfarbe, enthaltend
- 10 (a11) mindestens ein gegebenenfalls in Wasser lösliches oder dispergierbares Bindemittel,
 - (a12) mindestens ein farb- und/oder effektgebendes Pigment und
- 15 (a13) mindestens ein gegebenenfalls mit Wasser mischbares organisches Lösemittel sowie gegebenenfalls enthaltend
 - (a14) mindestens ein Vernetzungsmittel und/oder
- 20 (a15) mindestens einen Hilfs- und/oder Zusatzstoff (Lackadditiv);
 - (A2) mindestens eine wäßrige farbgebende Basisfarbe, enthaltend
- (a21) mindestens ein in Wasser lösliches oder dispergierbares 25 Bindemittel,
 - (a22) mindestens ein farbgebendes Pigment und
 - (a23) Wasser sowie gegebenenfalls enthaltend

		(a24)	mindestens ein gegebenenfalls mit Wasser mischbares organisches Lösemittel		
-		(a25)	mindestens ein Vernetzungsmittel und/oder		
5		(a26)	mindestens einen Hilfs- und/oder Zusatzstoff (Lackadditiv);		
	und				
10	(B)	minde	stens einen wäßrigen pigmentfreien Mischlack, enthaltend		
		(b1)	mindestens ein in Wasser lösliches oder dispergierbares Bindemittel und		
15		(b2)	Wasser sowie gegebenenfalls enthaltend		
		(b3)	mindestens ein Vernetzungsmittel und/oder		
20		(b4)	mindestens einen Hilfs- und/oder Zusatzstoff (Lackadditiv);		
20	sowie	e gegebenenfalls enthaltend			
	(C)	ein pi	gmentfreies wäßriges Medium, enthaltend		
25		(c1)	mindestens ein die Rheologie steuerndes Additiv;		
			gabe, daß es sich bei den Lackadditiven (a15), (a26) und/oder m mindestens ein die Rheologie steuerndes Additiv (c1)		
	(D4)	uch u	in mindestens ein die Adeologie stederndes Additiv (cr)		

	2.			n für d nthaltend	ie Herstel	lung w	äßriger	Beschich	ntungsstoffe,
5		(I)		estens ein tmodul, en		entlichen	wasserf	reies Far	b- und/oder
10			(A1)		tens eine ebende Bas				- und/oder
10				(all)	mindester				in Wasser nittel,
15				(a12)	mindester Pigment u		o- und un	d/oder eff	ektgebendes
				(a13)	mindester mischbare gegebener	es orga	nisches	enfalls r Lösemi	nit Wasser ttel sowie
20				(a14)	mindester	ıs ein Ver	metzungs	smittel un	d/oder
				(a15)	mindester (Lackaddi		Hilfs-	und/oder	Zusatzstoff
25		(II)	minde	estens ein v	väßriges Fa	rbmodul,	, enthalte	end	
30			(A2)	mindeste enthalten		wäßrige	e farbg	gebende	Basisfarbe,

PCT/EP00/03355

			76
		(a21)	mindestens ein in Wasser lösliches oder dispergierbares Bindemittel,
		(a22)	mindestens ein farbgebendes Pigment und
5		(a23)	Wasser sowie gegebenenfalls enthaltend
		(a24)	mindestens ein gegebenenfalls mit Wasser mischbares organisches Lösemittel
10		(a25)	mindestens ein Vernetzungsmittel und/oder
		(a26)	mindestens einen Hilfs- und/oder Zusatzstoff (Lackadditiv);
15	und		
	(III)	mindestens enthaltend	ein wäßriges pigmentfreies Mischlackmodul,
20		(B) minde	estens einen pigmentfreien Mischlack, enthaltend
		(b1)	mindestens ein in Wasser lösliches oder dispergierbares Bindemittel und
25		(b2)	Wasser sowie gegebenenfalls enthaltend
		(b3)	mindestens ein Vernetzungsmittel und/oder
30		(b4)	mindestens einen Hilfs- und/oder Zusatzstoff (Lackadditiv);

WO 00/68327

5

25

	•	0.11		
SUMME	gegebene	entalle.	enthal	tena
20 44 10	FOFCUCII	-miairo	CIILLIA	

- (IV) mindestens ein pigmentfreies Rheologiemodul, enthaltend
 - (C) ein wäßriges Medium, enthaltend
 - (c1) mindestens ein die Rheologie steuerndes Additiv;
- mit der Maßgabe, daß es sich bei den Lackadditiven (a15), (a26) und/oder (b4) auch um mindestens ein die Rheologie steuerndes Additiv (c1) handeln kann.
- 3. Verfahren zur Herstellung eines wäßrige Beschichtungsstoffs mit genau

 festgelegter Tönung und optischem Effekt durch mit Vermischen getrennt

 voneinander gelagerter Module unterschiedlicher stofflicher

 Zusammensetzung und Funktion kurz vor der Applikation des

 Beschichtungsstoffs, dadurch gekennzeichnet, daß man hierbei mindestens
- 20 (I) mindestens ein im wesentlichen wasserfreies Farb- und/oder Effektmodul, enthaltend
 - (A1) mindestens eine im wesentlichen wasserfreie farbund/oder effektgebende Basisfarbe, enthaltend
 - (a11) mindestens ein gegebenenfalls in Wasser lösliches oder dispergierbares Bindemittel,
 - (a12) mindestens ein farb- und/oder effektgebendes Pigment und

				80
			(a13)	mindestens ein gegebenenfalls mit Wasser mischbares organisches Lösemittel sowie gegebenenfalls enthaltend
5			(a14)	mindestens ein Vernetzungsmittel und/oder
			(a15)	mindestens einen Hilfs- und/oder Zusatzstoff (Lackadditiv);
10	(II)	minde	stens ein	wäßriges Farbmodul, enthaltend
		(A2)	mindeste enthalte	_
15			. ,	nindestens ein in Wasser lösliches oder lispergierbares Bindemittel,
			(a22) r	nindestens ein farbgebendes Pigment und
20			(a23) \(\frac{1}{2} \)	Wasser sowie gegebenenfalls enthaltend
			` ′	mindestens ein gegebenenfalls mit Wasser mischbares organisches Lösemittel,
25			(a25) 1	mindestens ein Vernetzungsmittel und/oder
			` '	mindestens einen Hilfs- und/oder Zusatzstoff

		(III)	mindestens ein pigmentfreies Mischlackmodul, enthaltend				
			(B) mindestens einen wäßrigen pigmentfreien Mischlack, enthaltend				
5			(b1) mindestens ein in Wasser lösliches oder dispergierbares Bindemittel und				
			(b2) Wasser sowie gegebenenfalls enthaltend				
10			(b3) mindestens ein Vernetzungsmittel und/oder				
			(b4) mindestens einen Hilfs- und/oder Zusatzstoff (Lackadditiv);				
15	15		gegebenenfalls enthaltend				
		(IV)	mindestens ein pigmentfreies Rheologiemodul, enthaltend				
20			(C) ein wäßriges Medium, enthaltend				
			(c1) mindestens ein die Rheologie steuerndes Additiv;				
25			mit der Maßgabe, daß es sich bei den Lackadditiven (a15), (a26) und/oder (b4) auch um mindestens ein die Rheologie steuerndes Additiv (c1) handeln kann;				
		mite	nander vermischt.				
30	4.		äßrige Beschichtungsstoff nach Anspruch 1 das Modulsystem nach uch 2 und das Verfahren nach Anspruch 3, dadurch				

82

gekennzeichnet, daß die Basisfarbe (A1) effektgebend oder farb- und effektgebend ist.

- 5. Das Modulsystem nach Anspruch 2 oder 4 und das Verfahren nach
 Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Modulsystem
 - 1. mindestens ein im wesentlichen wasserfreies Farbmodul (I), mindestens ein wäßriges Farbmodul (II) und mindestens ein wäßriges pigmentfreies Mischlackmodul (III) oder

2. mindestens ein im wesentlichen wasserfreies Farb- und Effektmodul (I), mindestens ein wäßriges Farbmodul (II) und mindestens ein wäßriges pigmentfreies Mischlackmodul (III) oder

- 3. mindestens ein im wesentlichen wasserfreies Effektmodul (I), mindestens ein im wesentlichen wasserfreies Farbmodul (I), mindestens ein wäßriges Farbmodul (II) und mindestens ein wäßriges pigmentfreies Mischlackmodul (III)
- 20 enthält.

10

25

- 6. Der Beschichtungsstoff nach Anspruch 1 oder 4, das Modulsystem nach einem der Ansprüche 2, 4 oder 5 und das Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein wäßriger pigmentfreier Mischlack (B) mindestens ein die Rheologie steuerndes Additiv als Lackadditiv (b4) enthält.
- Der Beschichtungsstoff nach Anspruch 1 oder 4, dadurch gekennzeichnet,
 - Rheologie steuernde Additiv (c1) nur hierin enthalten ist.

10

20

30

- 8. Das Modulsystem nach einem der Ansprüche 2, 4 oder 5 und das Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Modulsystem mindestens ein pigmentfreies Rheologiemodul (IV) enthält.
- 9. Der wäßrige Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1, 4, 6 oder 7, das Modulsystem nach einem der Ansprüche 2, 4 bis 6 oder 8 und das Verfahren nach mit einem der Ansprüche 3 bis 6 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Bindemittel (al1), (a21) und (b1) der gleichen Polymerklasse entstammen.

10. Der wäßrige Beschichtungsstoff, das Modulsystem und das Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Bindemittel (a11), (a21) und (b1) Polyurethanharze sind.

- 11. Der wäßrige Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1, 4, 6, 7, 9 oder 10, das Modulsystem nach einem der Ansprüche 2, 4 bis 6 oder 8 bis 10 und das Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 6 oder 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, die Bindemittel (a21) und (b1) sowie gegebenenfalls das Bindemittel (a11)
 - (ii) funktionelle Gruppen, die durch Neutralisationsmittel in Anionen überführt werden können, und/oder anionische Gruppen, insbesondere Carbonsäure- und/oder Carboxylatgruppen,
- 25 enthalten.
 - 12. Verwendung des wäßrigen Beschichtungsstoffs nach einem der Ansprüche 1, 4, 6, 7, 9 oder 10, des Modulsystems nach einem der Ansprüche 2, 4 bis 6 oder 8 bis 10 und des Verfahrens nach einem der Ansprüche 3 bis 6 oder 8 bis 10 in der Autoserienlackierung, der Reparaturlackierung und der

84

Beschichtung von Kunststoffen, insbesondere aber der Autoreparaturlackierung,.

- 13. Verwendung des wäßrigen Beschichtungsstoffs nach einem der Ansprüche
 1, 4, 6, 7, 9 oder 10, des Modulsystems nach einem der Ansprüche 2, 4 bis
 6 oder 8 bis 10 und des Verfahrens nach einem der Ansprüche 3 bis 6 oder
 8 bis 10 für die Herstellung von Unidecklackschichten und
 Basislackschichten, insbesondere aber Basislackschichten, für die
 Autoserienlackierung, die Reparaturlackierung und die Beschichtung von
 Kunststoffen, insbesondere aber für die Autoreparaturlackierung.
- 14. Autoserien- und Autoreparaturlackierungen sowie Kunststofflackierungen, herstellbar aus wäßrigen Beschichtungsstoffen gemäß einem der Ansprüche 1, 4, 6, 7, 9 oder 10 und/oder mit Hilfe des Modulsystems gemäß einem der Ansprüche 2, 4 bis 6 oder 8 bis 10 und/oder mit Hilfe des Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 3 bis 6 oder 8 bis 10.
- 15. Autoserien- und Autoreparaturlackierungen sowie Kunststofflackierungen nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um farbund/oder effektgebende Mehrschichtlackierungen handelt, insbesondere herstellbar nach dem Naß-in-naß-Verfahren.
- 16. Gegenstände, insbesondere Automobilkarosserien und Kunststoffteile,
 welche Autoserien- und Autoreparaturlackierungen und/oder
 Kunststofflackierungen, gemäß Anspruch 14 oder 15 enthalten.

A. CLASSII IPC 7	FICATION OF SUBJECT MATTER C09D5/02 C09D7/14		
According to	o International Patent Classification (IPC) or to both national classif	ication and IPC	
B. FIELDS	SEARCHED		
Minimum do IPC 7	ocumentation searched (classification system followed by classification ${\tt C09D}$	ation symbols)	
Documental	tion searched other than minimum documentation to the extent that	t such documents are included in the fields so	earched
Electronic d	ata base consulted during the international search (name of data t	pase and, where practical, search terms used	4)
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the r	elevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 471 972 A (BASF CORPORATION 26 February 1992 (1992-02-26) cited in the application page 3, line 33-50	1)	1-4,7,8, 12-16
	page 5, line 49-52 page 11, line 36,37 page 13, line 43-45 page 14, line 51-56 page 15, line 9-17 page 22, last paragraph		
Α .	DE 43 01 991 A (HERBERTS) 28 July 1994 (1994-07-28) page 2, line 37-65 page 6, line 53-66 & EP 0 608 773 A 3 August 1994 (1994-08-03) cited in the application		1-16
Furt	her documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are listed	in annex.
"A" docume consider the consider the consider the consider the constant of the	ent which may throw doubts on priority claim(s) or is cited to establish the publication date of another in or other special reason (as specified) ent referring to an oral disclosure, use, exhibition or means ent published prior to the international filing date but han the priority date claimed	emational filing date the application but eory underlying the claimed invention t be considered to becoment is taken alone claimed invention ventive step when the ore other such docu- sus to a person skilled	
	actual completion of the international search	Date of mailing of the international se	arch report
2	0 July 2000	31/07/2000	
Name and	mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nt, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Girard, Y	

INT NATIONAL SEARCH REPORT

miormation on patent family members

n iai Application No PCT/EP 00/03355

	atent document d in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP	471972	A	26-02-1992	US US AT DE DE DK ES GR	5204401 A 5168105 A 5166255 A 150771 T 69125324 D 69125324 T 471972 T 2102373 T 3023922 T	20-04-1993 01-12-1992 24-11-1992 15-04-1997 30-04-1997 02-01-1998 22-09-1997 01-08-1997 30-09-1997
DE	4301991	Α	28-07-1994	AT CA DE EP ES GR JP MX US	167509 T 2114035 A 59406245 D 0608773 A 2118267 T 3027607 T 6340830 A 9400678 A 5672649 A	15-07-1998 27-07-1994 23-07-1998 03-08-1994 16-09-1998 30-11-1998 13-12-1994 31-08-1994 30-09-1997

A. KLASSI IPK 7	A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C09D5/02 C09D7/14						
Nach der In	stemationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klas	ssifikation und der IPK					
	RCHIERTE GEBIETE						
	rter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbo C09D	e)					
Recherchie	rte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, so	weit diese unter die recherchierten Gebiete	fallen				
Während de	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (N	lame der Datenbank und evtl. verwendete S	Suchbegriffe)				
EPO-In	ternal						
C. ALS W	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN						
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe	e der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.				
х	EP 0 471 972 A (BASF CORPORATION) 26. Februar 1992 (1992-02-26) in der Anmeldung erwähnt).	1-4,7,8, 12-16				
	Seite 3, Zeile 33-50 Seite 5, Zeile 49-52 Seite 11, Zeile 36,37 Seite 13, Zeile 43-45 Seite 14, Zeile 51-56 Seite 15, Zeile 9-17 Seite 22, letzter Absatz	·					
A	DE 43 01 991 A (HERBERTS) 28. Juli 1994 (1994-07-28) Seite 2, Zeile 37-65 Seite 6, Zeile 53-66 & EP 0 608 773 A 3. August 1994 (1994-08-03) in der Anmeldung erwähnt		1-16				
	Itere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu nehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie					
 Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist alteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung richt kollidiert, sondem nur zum Verständnis des der Effindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegend von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden ausgeführt) "Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderer verfentlichung dieser Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderer verfentlichung der ihr zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Prinzips oder der judenden prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Prinzips oder							
	Datum des Abschlusses der internationalen Recherche Absendedatum des internationalen Recherchenberichts						
	20. Juli 2000 Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	31/07/2000 Bevollmächtigter Bediensteter					
reality uno	Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fay: (-31–70) 340–3016	Girard, Y	•				

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

ales Aktenzeichen
PCT/EP 00/03355

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 471972 A	26-02-1992	US 5204401 A US 5168105 A US 5166255 A AT 150771 T DE 69125324 D DE 69125324 T DK 471972 T ES 2102373 T GR 3023922 T	20-04-1993 01-12-1992 24-11-1992 15-04-1997 30-04-1997 02-01-1998 22-09-1997 01-08-1997 30-09-1997
DE 4301991 A	28-07-1994	AT 167509 T CA 2114035 A DE 59406245 D EP 0608773 A ES 2118267 T GR 3027607 T JP 6340830 A MX 9400678 A US 5672649 A	15-07-1998 27-07-1994 23-07-1998 03-08-1994 16-09-1998 30-11-1998 13-12-1994 31-08-1994 30-09-1997